



# Conception d'un dispositif microfluidique de synthèse en continu du poly(acide acrylique) en milieu hétérogène eau/CO<sub>2</sub> supercritique.

Hongyu Chen-Jolly

## ► To cite this version:

Hongyu Chen-Jolly. Conception d'un dispositif microfluidique de synthèse en continu du poly(acide acrylique) en milieu hétérogène eau/CO<sub>2</sub> supercritique.. Polymères. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0233 . tel-01161939

**HAL Id: tel-01161939**

**<https://theses.hal.science/tel-01161939>**

Submitted on 9 Jun 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE

SPÉCIALITÉ

POLYMÈRES

Hongyu CHEN-JOLLY

Conception d'un dispositif microfluidique de synthèse  
en continu du poly(acide acrylique) en milieu  
hétérogène eau liquide/CO<sub>2</sub> supercritique

Sous la direction de : Patrick MAESTRO  
Co-directeur : Emmanuel MIGNARD

Soutenance le 04 Décembre 2014

Membres du jury :

M. CONDORET Jean-Stéphane	Professeur (LGC, Toulouse)	Rapporteur
M. DESTARAC Mathias	Professeur (LHFA, Toulouse)	Rapporteur
M. GRASSL Bruno	Professeur (IPREM, Pau)	Président
M. TASSAING Thierry	Directeur de recherche (ISM, Bordeaux)	Examineur
M. MAESTRO Patrick	Directeur (LOF, Bordeaux)	Directeur de thèse
M. MIGNARD Emmanuel	Chargé de recherche (LOF, Bordeaux)	Co-directeur de thèse
M. GUILLOT Pierre	Ingénieur (LOF, Bordeaux)	Invité

## Résumé :

Ce travail de thèse rend compte de la mise en œuvre d'un système de synthèse en continu du poly(acide acrylique) en milieu CO<sub>2</sub> supercritique (15 MPa et 75 °C). Nous avons conçu un dispositif microfluidique résistant aux hautes pressions permettant l'écoulement de gouttes de solution aqueuse de monomère dans une phase continue constituée d'un mélange supercritique d'éthanol dans du CO<sub>2</sub> et contenant l'amorceur azobisisobutyronitrile (AIBN). Nous avons déterminé par spectroscopie IR la répartition des différentes espèces chimiques du mélange en fonction de la pression et la température, puis caractérisé la décomposition thermique de l'amorceur selon la composition du milieu réactionnel par spectroscopie UV-Vis. Enfin, nous avons montré que les gouttes sont comparables à des réservoirs de monomère alimentant sans cesse la phase continue. En raison de ce transfert rapide vis-à-vis de la conversion de l'AA en chaîne polymère, la réaction de polymérisation s'effectue continûment avec un rapport molaire monomère sur amorceur constant durant tout le temps de séjour dans le microcanal (jusqu'à 41 min). Une gamme large de masses molaires avec des indices de polymolécularité faibles a été obtenue : de 20 000 à 120 000 g.mol<sup>-1</sup> pour 1,35 à 1,70, en variant simplement les concentrations de monomère de la solution aqueuse initiale. Les paramètres expérimentaux influençant les propriétés du poly(acide acrylique) obtenu, ainsi que le lieu de la polymérisation ont été étudiés.

Mot clés : CO<sub>2</sub> supercritique, microfluidique à gouttes, polymérisation hétérogène, acide acrylique

## Abstract:

In this work, a continuous microfluidic device was developed to perform the synthesis of poly(acrylic acid) in supercritical CO<sub>2</sub> (15 MPa and 75°C). This high pressure resistant device allows generating segmented flows in microcanal: an aqueous solution of monomer was dispersed in a mixture of ethanol in CO<sub>2</sub> containing initiator AIBN. The distribution of different components in this biphasic system has been determined by IR spectroscopy according to the pressure and the temperature. The thermal decomposition of AIBN in different reaction media has been investigated using UV-Vis spectroscopy. During the reaction, the droplets were used as reservoirs which insure the transfer of monomer to the continuous phase. Because of this rapid transfer compared to the reaction conversion, the polymerization reaction was carried out continuously with a constant molar ratio between monomer and initiator throughout the residence time (up to 41 min). It has been showed that a large range of molecular weights of poly(acrylic acid) (20 000 and 120 000 g.mol<sup>-1</sup>) with low polydispersity index (1.35 à 1.70) can be obtained by just changing the initial monomer concentration in the droplets. The effect of other parameters influencing the properties of poly(acrylic acid) as well as the locus of polymerization have been discussed.

Key words: Supercritical CO<sub>2</sub>, droplet-based microfluidics, heterogeneous polymerization, acrylic acid

# Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Patrick Maestro, directeur du LOF, d'avoir accepté de diriger cette thèse et de m'avoir permis de réaliser ce travail. Je tiens à remercier Jean-Stéphane Condoret et Mathias Destarac qui ont accepté de rapporter avec attention ma thèse. Je remercie également les autres membres de mon jury de thèse à savoir Bruno Grassl avec qui j'ai eu des discussions importantes et intéressantes sur l'analyse des polymères ainsi que Thierry Tassaing pour sa patience, sa confiance et ses qualités scientifiques ; je lui suis reconnaissante de m'avoir permis d'effectuer une collaboration précieuse pour cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à mes encadrants de thèse, Pierre Guillot et Emmanuel Mignard avec qui j'ai beaucoup appris durant ces trois années qui ont été très enrichissantes. Je les remercie pour le temps qu'ils m'ont accordé, leur patience, leurs compétences techniques et scientifiques, leurs encouragements et leur confiance.

Je remercie également mes collègues d'équipe, Gérald, Marie, Michaël et Quentin pour leur bonne humeur et les échanges scientifiques que nous avons eu. Je tiens à remercier tous les collègues du labo *Procédé*, Alex, Amandine, Carlos, Cindy, Elodie, Emie, Flavie, Marie, Océane, Olivier, Kevin, Samantha, Sébastien, avec qui j'ai partagé beaucoup d'émotion ; le labo *Procédé* était ma deuxième maison pendant ces trois ans. Merci pour leur aide au quotidien, leurs encouragements et leur générosité. J'adresse mes remerciements à Henri Miclot de Top Industries, qui est le technico-commercial le plus gentil et généreux que j'ai rencontré. Merci pour son aide et ses conseils.

Merci les filles du labo, Emie, Julie, Nadia, Samantha, Uyxing et Virginie avec qui j'ai passé des moments agréables au travail mais surtout en dehors du travail. Merci à Philippe pour les bières bretonnes, merci à Rawad pour son humour, merci à Stéphane pour ses photos magnifiques. Je tiens à remercier toutes les personnes au LOF que j'ai côtoyé pendant ces années.

Je remercie mes amis chinois et français. 姚, 丸子, 小丝, Mona, 我们一起来法国留学, 一起经历坎坷, 分享快乐。从稚嫩到现在有自己的学业, 事业和家庭, 所有这一切都见证了我们的友谊。谢谢你们陪伴和鼓励! 戴老师和温阿姨, 是我尊敬的长辈, 感谢你们的热情, 慷慨和关怀。很高兴在这留学的几年里, 能和你们分享我人生几个重要时刻。胜红和金凯, 和你们像老朋友一样相处, 谢谢你们每次款待, 给我和 Julien 解馋, 谢谢你们的帮助和关心。卫宁, 和你的相识是一种缘分, 谢谢你的帮助和慷慨。Merci à Alice et son Julien pour leur humour et leur générosité. Merci Poisson pour ses conseils, son aide... Je n'oublierai jamais les verlanes que tu m'as appris.

Une pensée particulière à Nayane, une brésilienne généreuse, qui a été confrontée aux mêmes difficultés que moi et qui a brillamment réussi sa thèse. Entre nous, on comprend vraiment ce qu'est la microfluidique et la haute pression.

Mes remerciements s'adressent à ma famille et ma belle-famille. 谢谢爸爸，妈妈和弟弟冠儒这么多年无私的关怀！你们是我努力的源泉和动力！有人说距离会冲淡一切，不同的生活环境会拉开人的距离，这些对我们都不适用，因为你们一直在我心里！有你们这样无私，开明的家人才让我在万里之外安心做人，做事。 Merci à mes beaux-parents, Jean-Michel, Véronique et mon beau-frère Michaël pour leur soutien et leur présence.

J'aimerais finir par remercier Julien, l'homme de ma vie. Je le remercie pour son amour permanent, son soutien inconditionnel, ses encouragements, sa bonne humeur et ses nombreuses corrections de fautes de français. 谢谢你，如利安。

# Tableau de matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>21</b>
<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>25</b>
<b>2 FLUIDES SUPERCRITIQUES</b>	<b>25</b>
2.1 DECOUVERTE DES FLUIDES SUPERCRITIQUES	25
2.2 DEFINITION ET PROPRIETES	26
2.3 DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE	28
2.3.1 Généralités	28
2.3.2 Propriétés de solvation	28
2.4 APPLICATIONS DES FLUIDES SUPERCRITIQUES	29
<b>3 POLYMERISATION EN MILIEU CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE</b>	<b>29</b>
3.1 TECHNIQUES DE POLYMERISATION	30
3.1.1 Polymérisation homogène	30
3.1.2 Polymérisation hétérogène	31
3.2 POLYMERISATION RADICALAIRE DE MONOMERES POLAIRES DANS LE SCCO <sub>2</sub>	32
<b>4 MICROREACTEUR POUR L'ETUDE DE POLYMERISATION RADICALAIRE</b>	<b>35</b>
4.1 INTERET DES MICROREACTEURS	35
4.2 PROPRIETES DES ECOULEMENTS AUX PETITES ECHELLES	37
4.2.1 Nombres adimensionnels	37
4.2.2 Différents types d'écoulement diphasique	39
4.2.3 Génération de gouttes	39
4.2.4 Paramètres influençant la génération de gouttes	41
4.3 POLYMERISATIONS RADICALAIRES REALISEES DANS DES MICROREACTEURS	43
4.3.1 Polymérisation radicalaire	43
4.3.2 Polymérisation radicalaire contrôlée	46
<b>5 MICROREACTEUR SOUS CONDITIONS SUPERCRITIQUES</b>	<b>47</b>
5.1 AVANTAGES DE LA MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE	47
5.2 MICROREACTEUR SUPERCRITIQUE EN CAPILLAIRE	48
5.3 MICROREACTEUR SUPERCRITIQUE SUR PUCE	49
<b>6 CONCLUSION ET JUSTIFICATION DU TRAVAIL DE THESE</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>51</b>
<b>CHAPITRE 2 CARACTERISATION DU MILIEU REACTIONNEL</b>	<b>57</b>
<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>61</b>
<b>2. ETUDE THERMODYNAMIQUE DU MILIEU REACTIONNEL</b>	<b>61</b>
2.1. ETUDE DU SYSTEME BINAIRE AA/CO <sub>2</sub> : RESULTATS ET DISCUSSIONS	63
2.1.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange binaire	64
2.1.2. Solubilité de l'AA dans le CO <sub>2</sub>	65
2.1.3. Diagramme de phases du milieu binaire AA/CO <sub>2</sub>	67
2.2. ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE AA/H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	68
2.2.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange ternaire	68

2.2.2. Solubilité de l'AA et de l'eau dans le CO <sub>2</sub>	69
2.3. ETUDE DU SYSTEME QUATERNAIRE AA/H <sub>2</sub> O/ETOH/CO <sub>2</sub>	70
2.3.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange quaternaire	70
2.3.2. Solubilité mutuelle de AA/H <sub>2</sub> O/EtOH/CO <sub>2</sub>	72
2.4. CONCLUSION PARTIELLE	74
<b>3. ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'AMORCEUR</b>	<b>75</b>
3.1. SPECTRES D'ABSORPTION UV	77
3.2. DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DECOMPOSITION THERMIQUE	78
3.3. RESULTATS ET DISCUSSION	79
3.4. CONCLUSION PARTIELLE	81
<b>4. CONCLUSION</b>	<b>81</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>82</b>

## **CHAPITRE 3 CONCEPTION DE L'OUTIL EXPERIMENTAL 85**

<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>89</b>
<b>2 DISPOSITIF DE BASE</b>	<b>90</b>
2.1 PREPARATION ET INJECTION DES FLUIDES	90
2.1.1 Injection du CO <sub>2</sub>	90
2.1.2 Injection des réactifs : AA/H <sub>2</sub> O et AIBN/EtOH	91
2.1.3 Préparation en continu de la phase porteuse supercritique	93
2.1.4 Montage d'injection de fluides	93
2.2 MICROREACTEUR	94
2.2.1 Réacteur en puce	94
2.2.2 Réacteur tubulaire	95
2.2.3 Tubes en Téflon	96
2.3 CONTRE-PRESSION ET ECHANTILLONNAGE	97
2.3.1 Régulateur de contre-pression à pointeau	97
2.3.2 Régulateur de contre-pression membranaire	99
2.3.3 Échantillonnage	100
2.4 MONTAGE EXPERIMENTAL	101
<b>3 CARACTERISATION DU SYSTEME</b>	<b>106</b>
3.1 TAILLE DES GOUTTES	106
3.2 VITESSE DES GOUTTES	107
3.3 TRANSFERT DE MASSE	108
<b>4 CONCLUSION</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>110</b>

## **CHAPITRE 4 POLYMERISATION EN MILIEU SUPERCRITIQUE 113**

<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>117</b>
<b>2 POLYMERISATION RADICALE</b>	<b>117</b>
<b>3 PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>120</b>
3.1 MODE OPERATOIRE	120
3.2 DETERMINATION DES CONDITIONS DE POLYMERISATION	121
3.2.1 Zone critique de température et de pression du mélange CO <sub>2</sub> /EtOH	121
3.2.2 Détermination du temps de séjour dans le microréacteur	123

3.3	CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE	125
<b>4</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>126</b>
4.1	PROCEDURE TYPIQUE DE LA SYNTHSE DE PAA	126
4.2	ANALYSES PAR SEC	127
	4.2.1 Effet de la concentration initiale en monomère	128
	4.2.2 Effet du temps de séjour	131
	4.2.3 Effet de la pression	134
4.3	CONVERSION DES SYNTHES	137
4.4	COMPARAISON AVEC MILIEU REACTIONNEL AQUEUX	139
<b>5</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>142</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>144</b>
	 <b>CONCLUSION GENERALE</b>	 <b>147</b>
	 <b>ANNEXE I DETAILS EXPERIMENTAUX DE LA CARACTERISATION DU MILIEU REACTIONNEL</b>	 <b>153</b>
	<b>ANNEXE II DETAILS EXPERIMENTAUX D'UNE POLYMERISATION EN MILIEU SCCO<sub>2</sub></b>	<b>165</b>





# Liste des abréviations

AA	Acide acrylique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ATR	Spectroscopie en Réflexion Total Atténuée
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes
BA	Acrylate de butyle
BMA	Méthacrylate de benzyle
BPR	Régulateur de contre-pression (back pressure regulator)
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor
EPDM	Ethylène-propylène-diène monomère
FOA	Acrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle
FSC	Fluide supercritique
HPMA	Méthacrylate d'hydroxypropyle
HPFA	Perfluoroalkoxyalkane de haute pureté
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
IR-TF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
LDPE	Polyéthylène basse densité
MMA	Méthacrylate de méthyle
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
PAA	Poly(acide acrylique)
PEEK	Polyétheréthercétone
PFPE	Perfluoropolyéther
PLP	Polymérisation par laser pulsé
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PS	Polystyrène

RAFT	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
scCO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone supercritique
scH <sub>2</sub> O	Eau supercritique
SFEE	extraction d'émulsions par les fluides supercritiques
THF	Tétrahydrofurane
VBz	Benzoate de vinyle
VDF	Fluorure de vinylidène
316 SS	Acier inoxydable 316 sans soudure
$I_p$	Indice de polymolécularité
$p_c$	Pression critique (MPa)
$p_r$	Pression de la réaction (MPa)
$\Delta p$	Perte de charge entre deux points du circuit fluidique (MPa)
$T_c$	Température critique (°C)
$T_r$	Température de la réaction (°C)
$Re$	Nombre de Reynolds
$Ca$	Nombre Capillaire
$Pe$	Nombre de Péclet
$\rho$	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )
$v$	Vitesse du fluide (m.s <sup>-1</sup> )
$d$	Diamètre du microcanal (m)
$\eta$	Viscosité dynamique (Pa.s)
$\gamma$	Tension superficielle (N.m <sup>-1</sup> )
$D$	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$r$	Rayon du capillaire (m)
$\theta$	Angle de contact (°)

$\phi_c$	Phase continue
$\phi_d$	Phase dispersée
$Q_d$	Débit volumique de la phase dispersée (mL.min <sup>-1</sup> )
$Q_c$	Débit volumique de la phase continue (mL.min <sup>-1</sup> )
$Q_m$	Débit massique du fluide (g.min <sup>-1</sup> )
$w$	Fraction massique
$k_d$	Coefficient de vitesse de décomposition thermique de l'amorceur (s <sup>-1</sup> )
$k_p$	Coefficient de vitesse de la propagation (L.(mol.s) <sup>-1</sup> )
$k_t$	Coefficient de vitesse de la terminaison (L.(mol.s) <sup>-1</sup> )
$S_A$	Solubilité d'un soluté A dans un milieu
$\overline{M}_w$	Masse molaire moyenne en masse du polymère (g.mol <sup>-1</sup> )
$\overline{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre du polymère (g.mol <sup>-1</sup> )
$K$	Coefficient de partage
$f$	Facteur d'efficacité de l'amorçage
$t$	Temps (s)
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie d'un amorceur (s)
$A$	Absorbance
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
$L$	Chemin optique (cm)
$E_a$	Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$R$	Constante des gaz parfaits (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$K_v$	Coefficient de débit d'une vanne de régulation (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
$V_g$	Volume des gouttes (μL)
$v_d$	Vitesse des gouttes (m.s <sup>-1</sup> )
$v_{ext}$	Vitesse moyenne du fluide porteur (m.s <sup>-1</sup> )
$\lambda$	Longueur de chaîne cinétique du polymère

$\overline{X}_n$	Degré de polymérisation moyen en nombre
$M_0$	Masse molaire du monomère (g.mol <sup>-1</sup> )
$C_p$	Capacité calorifique (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$dn/dc$	Incrément d'indice de réfraction d'un polymère dans un solvant et une température donnés

# **Introduction générale**



Face à l'impact de la croissance économique sur la dégradation de l'environnement, tel que l'aggravation de la pollution, l'épuisement et la surexploitation des ressources naturelles et non renouvelables, le développement durable prône « un développement qui répond aux besoins des générations présentes sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ». Ce concept a été officiellement adopté dans le monde suite au rapport de la commission Brundtland des Nations Unies en 1987 [1]. Dans les années qui suivent, la notion de « chimie durable » est apparue aux Etats-Unis dans le but de « concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Les 12 principes de la chimie durable peuvent être résumés en quatre grandes idées : 1) ne générer que le minimum de sous-produits, et les recycler, 2) employer des solvants « propres » tels que le CO<sub>2</sub> supercritique (scCO<sub>2</sub>) ou l'eau supercritique afin de remplacer les solvants toxiques et dangereux, 3) économiser les sources d'énergie, enfin 4) réduire les déchets en améliorant les procédés industriels, sans oublier leur traitement [2][3].

L'utilisation du CO<sub>2</sub> en chimie respecte ce concept ; il est abondant, non toxique, non inflammable et recyclable. Au-dessus d'une température de 31,1 °C et d'une pression de 7,38 MPa, le CO<sub>2</sub> présente des propriétés physiques intermédiaires entre celles des gaz et des liquides. Ces conditions sont appelées conditions supercritiques et sont facilement atteignables en utilisant des équipements commerciaux. Le scCO<sub>2</sub> est capable de solubiliser une gamme importante de substances chimiques, y compris les substrats organiques, les catalyseurs et les gaz légers. Son principal avantage réside dans le fait que ce solvant peut être facilement transformé en gaz en relâchant simplement la pression sans laisser de résidus de solvants et en évitant l'utilisation de procédé de séparation ou d'évaporation. Il est donc largement utilisé comme une alternative aux solvants classiques avec de nombreuses applications telles que : l'extraction et la purification de produits chimiques et de produits naturels [4], le dégraissage et le nettoyage à sec [5]. Il est également de plus en plus utilisé en tant que solvant dans les procédés de synthèse, et plus particulièrement dans le cas de réactions de polymérisation.

Par ailleurs, la notion d'« intensification des procédés » dont l'objectif est de diminuer la consommation des matières premières, d'énergie et la production de déchets, répond également en ce sens au concept de développement durable. Elle s'appuie sur des nouveaux équipements plus efficaces et plus sécurisés avec une diminution de la taille des unités et du coût de production. Ainsi, l'intensification des procédés peut être divisée en deux axes : 1) les méthodes et 2) les équipements. Les méthodes englobent les notions de séparations hybrides, *e.g.* membrane, ou encore le choix des énergies alternatives (ultrason, micro-ondes, plasma). Pour ce qui est des équipements, de nouveaux réacteurs ou dispositifs dans lesquels les phénomènes de mélange, de transfert de masse ou de transfert de chaleur sont intensifiés peuvent être envisagés [6]. Les microréacteurs en sont un exemple concret, ils se caractérisent par leur faible dimension (inférieure au millimètre) et leur rapport surface/volume élevé améliorant notablement l'efficacité du transfert de chaleur avec une minimisation des quantités de matière. Cela permet d'envisager la réalisation de réactions dangereuses avec une réduction immédiate du risque quant à la sécurité des installations



(pollution, explosion, etc...). De plus, au-delà de l'aspect d'intensification, les microréacteurs ont une place importante dans le monde de la recherche car ils permettent d'acquérir rapidement de nombreuses données physico-chimiques (cinétiques chimiques, transferts de matière, données calorimétriques, etc...), données déterminantes pour la compréhension, l'optimisation et la maîtrise des procédés.

Ces travaux de thèse s'inscrivent donc dans le contexte de l'intensification à l'échelle du laboratoire et de l'utilisation du  $\text{scCO}_2$  comme solvant pour la chimie. Plus particulièrement, ce travail de thèse a pour objectifs : 1) le développement d'un nouveau dispositif microfluidique à gouttes au sein du laboratoire possédant des caractéristiques nécessaires à l'utilisation du  $\text{scCO}_2$  comme phase continue et 2) la mise en œuvre et l'étude d'une polymérisation hétérogène effectuée en continu à l'aide de ce dispositif. La réaction modèle sélectionnée est la polymérisation par précipitation de l'acide acrylique (AA). Nous nous attacherons à déterminer comment il est possible de conduire ce type de réaction en continu dans un réacteur tubulaire dans l'optique de mettre en évidence les grandes tendances de cette polymérisation. Ainsi, nous chercherons à identifier les paramètres les plus influents sur les masses molaires des échantillons de poly(acide acrylique) (PAA) produits. Les résultats de ce travail de thèse pourraient également être *in fine* extrapolés à d'autres systèmes chimiques plus complexes.

Le système réactionnel envisagé est un milieu diphasique composé d'une phase dispersée (des gouttes d'une solution aqueuse de monomère hydrophile) et d'une phase continue (un mélange de  $\text{CO}_2$ , d'éthanol comme co-solvant et d'un azoïque hydrophobe comme amorceur). Due à la bonne solubilité de l'AA dans le  $\text{scCO}_2$ , le monomère pourra être transféré de la goutte vers la phase continue dans laquelle la réaction de polymérisation aura lieu. Ce point est important car c'est à notre avis un moyen original de mettre en œuvre cette réaction hétérogène dans un dispositif en continu. Ce travail doit ainsi répondre à plusieurs questions : Comment réaliser une polymérisation par précipitation dans un microréacteur en continu ? Quels sont les caractéristiques du système réactionnel à l'équilibre, celles de la réaction de polymérisation et finalement celles des chaînes polymères synthétisées dans ces conditions ?

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous allons définir la notion de fluides supercritiques (FSC), et plus particulièrement les propriétés exceptionnelles du  $\text{scCO}_2$ . Ensuite, nous présenterons les différents travaux mentionnant l'étude de polymérisations effectuées dans un tel solvant. Puis, nous décrirons les propriétés et les caractéristiques nécessaires que doivent posséder les microréacteurs pour la réalisation d'une polymérisation. Enfin, nous aborderons les enjeux importants et les conditions nécessaires pour le couplage de la microfluidique et des FSC.

Le deuxième chapitre sera consacré à la caractérisation du milieu réactionnel diphasique par spectrométrie IR et UV-Vis *in-situ*. La spectrométrie IR sera utilisée pour quantifier la répartition des composés entre les deux phases immiscibles tandis que la spectrométrie UV-Vis aura pour objectif d'étudier la décomposition thermique de l'amorceur dans le milieu réactionnel. La meilleure compréhension du milieu réactionnel par l'intermédiaire de ces

deux techniques spectroscopiques nous permettra, par la suite, de mieux appréhender la réaction de polymérisation.

Ensuite, le développement de l'outil expérimental résistant aux hautes pressions sera détaillé dans la troisième partie. Les verrous technologiques liés aux conditions supercritiques ainsi que les choix rigoureux à réaliser pour l'instrumentation d'un tel dispositif expérimental seront décrits. Puis, les propriétés propres à l'écoulement diphasique, généré en l'absence de réaction chimique, seront présentées.

Enfin, le dernier chapitre aura pour objectif de présenter les résultats obtenus lors de la polymérisation de l'AA réalisée au sein du microréacteur présenté dans le chapitre précédent. L'influence des différents paramètres sur le processus de polymérisation tels que le temps de séjour, la concentration en AA ainsi que la pression sera discutée et confrontée aux travaux antérieurs afin d'améliorer la connaissance dans la polymérisation hétérogène de monomère polaire, en continu, dans de telles conditions.

### Références bibliographiques

- [1] BRUNTLANG. Notre avenir à tous. Rapport de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement. Édition du Fleuve, Montréal (1988)
- [2] Paul T. Anastas, John Charles Warner, Green chemistry: theory and practice. Oxford University Press (1998)
- [3] J. Goddard, C. Ollivier, M. Sablier, J. Goddard, Chimie et développement durable – vers une chimie organique écoresponsable, Tech. l'Ingénieur. K 1 200 (2014).
- [4] E. Reverchon, I. De Marco, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, J. Supercrit. Fluids. 38 (2006) 146–16
- [5] <http://www.unitechannemasse.fr/>
- [6] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, Process intensification: transforming chemical engineering, Chem. Eng. Prog. 96 (2000) 22–34.



# **Chapitre 1**

## **Etude bibliographique**



<b>CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>21</b>
<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>25</b>
<b>2 FLUIDES SUPERCRITIQUES</b>	<b>25</b>
2.1 DECOUVERTE DES FLUIDES SUPERCRITIQUES	25
2.2 DEFINITION ET PROPRIETES	26
2.3 DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE	28
2.3.1 Généralités	28
2.3.2 Propriétés de solvation	28
2.4 APPLICATIONS DES FLUIDES SUPERCRITIQUES	29
<b>3 POLYMERISATION EN MILIEU CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE</b>	<b>29</b>
3.1 TECHNIQUES DE POLYMERISATION	30
3.1.1 Polymérisation homogène	30
3.1.2 Polymérisation hétérogène	31
3.2 POLYMERISATION RADICALEIRE DE MONOMERES POLAIRES DANS LE SCCO <sub>2</sub>	32
<b>4 MICROREACTEUR POUR L'ETUDE DE POLYMERISATION RADICALEIRE</b>	<b>35</b>
4.1 INTERET DES MICROREACTEURS	35
4.2 PROPRIETES DES ECOULEMENTS AUX PETITES ECHELLES	37
4.2.1 Nombres adimensionnels	37
4.2.2 Différents types d'écoulement diphasique	39
4.2.3 Génération de gouttes	39
4.2.4 Paramètres influençant la génération de gouttes	41
4.3 POLYMERISATIONS RADICAIRES REALISEES DANS DES MICROREACTEURS	43
4.3.1 Polymérisation radicalaire	43
4.3.2 Polymérisation radicalaire contrôlée	46
<b>5 MICROREACTEUR SOUS CONDITIONS SUPERCRITIQUES</b>	<b>47</b>
5.1 AVANTAGES DE LA MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE	47
5.2 MICROREACTEUR SUPERCRITIQUE EN CAPILLAIRE	48
5.3 MICROREACTEUR SUPERCRITIQUE SUR PUCE	49
<b>6 CONCLUSION ET JUSTIFICATION DU TRAVAIL DE THESE</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>51</b>



## 1 Introduction

Comme indiqué dans l'introduction générale, l'objectif de ce travail de thèse est de concevoir un dispositif microfluidique adapté aux conditions supercritiques (haute pression et haute température), afin d'étudier la polymérisation radicalaire par précipitation d'un monomère polaire tel que l'AA en milieu  $\text{scCO}_2$ .

Ainsi, ce premier chapitre de thèse condense l'état de l'art relatif aux FSC, plus particulièrement le  $\text{scCO}_2$ . Une attention particulière est donnée aux conditions de mise en œuvre des FSC pour la chimie. Ainsi, les procédés de synthèse en continu adaptés à l'échelle du laboratoire sont présentés, essentiellement les systèmes micro- et milli-fluidiques. En somme, le but de ce chapitre est de montrer quels sont les verrous techniques et scientifiques auxquels ce travail de thèse devra répondre.

Afin de présenter les éléments clés de ce travail de thèse, ce chapitre bibliographique est divisé en quatre parties. La première est une introduction aux FSC incluant leur définition, la présentation de leurs propriétés remarquables et de leurs principales applications en chimie.

La deuxième partie est consacrée à l'utilisation du  $\text{scCO}_2$  comme solvant pour la polymérisation, plus particulièrement pour les polymérisations radicalaires de monomères hydrophiles.

La troisième partie de ce chapitre propose une présentation générale de la microfluidique et de son application dans le domaine de la polymérisation radicalaire.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre bibliographique aborde les avantages du couplage entre la microfluidique et les FSC. Bien que ce couplage, appelé *microfluidique supercritique*, soit encore en émergence dans la production scientifique actuelle, quelques exemples de microréacteurs seront évoqués.

## 2 Fluides supercritiques

### 2.1 Découverte des fluides supercritiques

Suite aux expériences sur les machines à vapeur à la fin du XVII<sup>e</sup> et au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, de nombreux chercheurs se sont intéressés au comportement des fluides à des températures et des pressions élevées. La notion de « point critique » d'une substance a ainsi été découverte par Cagniard de la Tour (1777-1859). Outre la découverte de phénomènes critiques, Cagniard de la Tour a étudié la nature de la levure et son rôle dans la fermentation de l'alcool. Il était également intéressé par la physique de la voix humaine, ainsi que le vol des oiseaux. En 1822, de par son intérêt en acoustique, il plaça une bille en silex dans une enceinte fermée remplie partiellement de liquide. Le bruit dû au choc de la bille à l'interface liquide-vapeur s'arrêta à une certaine température suite à la disparition de la limite entre les phases liquide et gazeuse. C'est la découverte du domaine supercritique. En 1869, Thomas Andrews (1813-1885) confirme l'existence de cette température critique lorsqu'il réalisa des expériences sur les



transformations du  $\text{CO}_2$  entre l'état liquide et l'état gazeux [1]. Kuenen et Robson sont des pionniers dans l'étude de l'évolution des équilibres de phases de mélanges binaires constitués d'un composé « lourd » comme l'éthanol et d'un composé « léger » comme l'éthane. Ils ont constaté que la phase dense du mélange disparaissait avec la pression dans une gamme de température supérieure à la température critique de l'éthane. Ils ont également observé que cette phase dense réapparaissait lorsque la pression diminuait, découvrant ainsi le phénomène de « condensation rétrograde » [2][3].

## 2.2 Définition et propriétés

La Figure 1 illustre, dans l'espace pression-température ( $p$ ,  $T$ ), les régions caractéristiques des états sous lesquels peut exister un corps pur à volume constant. Tous les corps purs peuvent ainsi exister sous trois états : solide, liquide et gaz. Ces régions sont séparées par les courbes de changement d'état, concourantes au point triple où les trois états de la matière coexistent. La courbe d'équilibre entre le liquide et le gaz se termine en un point appelé point critique, propre à chaque corps pur et défini par la pression critique ( $p_c$ ) et la température critique ( $T_c$ ). Au-delà de  $p_c$  et  $T_c$ , l'interface liquide/gaz disparaît et une seule phase existe. Ce domaine monophasique est le domaine supercritique.

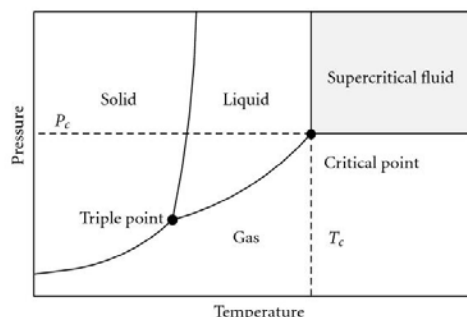


Figure 1. Diagramme de phase d'un corps pur [4].

Le Tableau 1 présente les coordonnées critiques de quelques fluides. Certaines de ces coordonnées sont facilement atteignables, comme celles du  $\text{CO}_2$ . Toutefois, la plupart présente une pression et/ou une température élevée.

Tableau 1. Les points critiques de quelques fluides.

Solvant	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$p_c$ (MPa)
Dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ )	31,1	7,38
Eau ( $\text{H}_2\text{O}$ )	374,0	22,06
Méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	239,4	8,09
Ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	240,7	6,14
Acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )	235,0	4,70

La particularité des FSC est qu'ils présentent des propriétés intermédiaires entre celles des états liquide et gazeux, dont les ordres de grandeurs sont donnés dans le Tableau 2. Ces propriétés varient avec les conditions de pression et de température. Ainsi, les FSC ont la particularité d'avoir une densité proche de celle des liquides, ce qui leur permet d'être utilisés comme solvant, et d'avoir une viscosité proche de celle des gaz. La diffusivité d'un composé dissous dans un FSC est donc plus élevée dans ce milieu que dans celle des liquides, ce qui leur confère des propriétés de transport avantageuses.

Tableau 2. Ordre de grandeur de certaines propriétés physiques d'un fluide selon  $(p, T)$ .

Propriétés	Liquide	FSC	Gaz
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	1000	100 - 800	1
Viscosité (Pa.s)	0,05 – 0,1	0,005 – 0,01	0,001
Diffusivité ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$10^{-9}$	$10^{-7}$	$10^{-5}$

Cependant, une telle définition, basée sur les seules coordonnées dans le plan  $(p, T)$  du point critique de la substance, ne rend pas compte de toutes les spécificités de leurs propriétés physiques et thermodynamiques. Aussi, Baldyga *et al.* [5] a proposé une définition basée sur les propriétés du fluide selon une échelle caractéristique d'environ 10 à 100 Å. En effet, les propriétés des FSC peuvent être liées à la formation statistique de clusters denses, comparables à un état liquide, entouré de régions moins denses au comportement chaotique, à l'instar des gaz. Le nombre et les dimensions de ces clusters varient très fortement en fonction de la pression et de la température, et rendent compte de la forte compressibilité du FSC au voisinage de son point critique. Cette définition indique que les propriétés des FSC sont continûment modulables par des variations de pression et/ou de température depuis l'état liquide jusqu'à celui du gaz en contournant le point critique. Cela constitue l'une des spécificités les plus importantes des FSC. (cf. Figure 2). En ce sens, le domaine supercritique est parfois défini comme un « pseudo-état ».

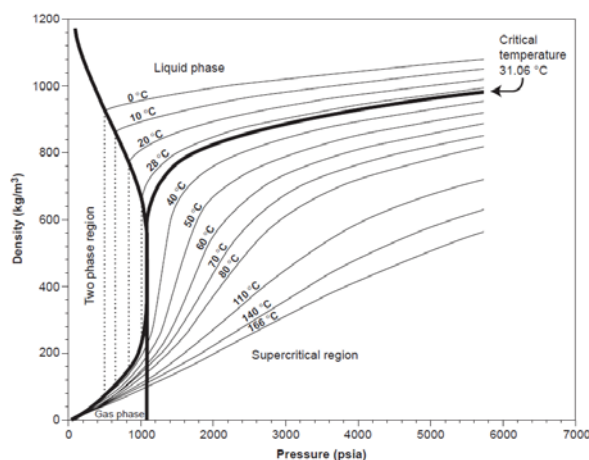


Figure 2. Masse volumique du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression pour différentes températures [6].

## 2.3 Dioxyde de carbone supercritique

### 2.3.1 Généralités

Si dans les conditions ambiantes de température et de pression, *i.e.* 25 °C et 0,1 MPa, le CO<sub>2</sub> est un gaz présent naturellement dans notre environnement, au-delà de ses coordonnées critiques il peut être envisagé comme un solvant. Aussi, l'utilisation du CO<sub>2</sub> comme « solvant vert » a été identifiée en 2005 par Ryoji Noyori [7] comme l'un des trois principaux axes de développement dans le domaine de la « chimie verte ». Tout d'abord, comme nous l'avons déjà souligné, les coordonnées critiques du CO<sub>2</sub> sont facilement atteignables :  $p_c = 7,38$  MPa et  $T_c = 31,1$  °C. Par ailleurs, c'est un composé stable, inerte, non toxique et non inflammable. Enfin, c'est un produit bon marché, facilement disponible en grande quantité car il est le sous-produit de réactions industrielles importantes (plus de 82 % en 2001) comme la production d'ammoniaque, d'éthanol, d'hydrogène ou de gaz naturels, et qu'il peut être recyclé. Aussi, son emploi est sans contribution au changement climatique. Ses propriétés remarquables lui ont donc permis d'émerger comme le FSC le plus étudié et le plus utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle laboratoire.

### 2.3.2 Propriétés de solvation

La quasi absence de moment dipolaire, ainsi que la faible polarisabilité ( $27,6 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>) du scCO<sub>2</sub> ne lui permettent pas de solubiliser les molécules polaires comme l'eau ou des sels. Cependant, le scCO<sub>2</sub> possède un moment quadripolaire élevé :  $-4,3 \cdot 10^{-26}$  erg<sup>1/2</sup>.cm<sup>5/2</sup> [8]. Ces propriétés confèrent au scCO<sub>2</sub> un caractère ambivalent lui permettant de solubiliser la plupart des molécules apolaires et peu polaires.

Et pour beaucoup de ces composés, une miscibilité totale peut être obtenue avec la pression, *i.e.* pour des densités élevées. Cependant, le pouvoir de solvation du scCO<sub>2</sub> diminue significativement à mesure que la taille des solutés augmente, y compris à pression élevée. En l'occurrence dans les conditions expérimentales usuelles, *i.e.*  $p < 35$  MPa et  $T < 100$  °C, le scCO<sub>2</sub> devient rapidement un mauvais solvant pour quasiment tous les polymères à mesure que leur masse molaire augmente, à l'exception des fluoropolymères et des silicones ainsi que, dans une certaine mesure, des poly(oxyde d'éthylène), poly(acétate de vinyle) et poly(carbonate d'éther). Il semble que les paramètres intrinsèques des chaînes polymères qui favorisent leur solubilité dans le scCO<sub>2</sub> soient leur grande flexibilité, l'importance de leur volume libre, la faiblesse de leurs interactions entre les segments de chaîne et la présence de sites faiblement basiques. Afin d'augmenter le pouvoir de solvation du scCO<sub>2</sub>, une solution consiste à ajouter un ou des co-solvants, qui sont généralement des composés organiques, et à la base, de bons solvants liquides. La pression nécessaire à la dissolution du polymère est alors significativement abaissée. Par ailleurs, le faible pouvoir de solvation du scCO<sub>2</sub> sur les polymères peut devenir un atout considérable dans le cas de la mise en forme de ces derniers par effet anti-solvant, *i.e.* la précipitation. Enfin, on peut noter que si la solubilisation des polymères dans le scCO<sub>2</sub> est limitée pour la plupart d'entre eux, l'inverse est généralement vérifié : le scCO<sub>2</sub> pénètre facilement les matériaux polymères. En conséquence, c'est un très bon plastifiant qui peut être utilisé comme agent porogène.

## **2.4 Applications des fluides supercritiques**

L'eau supercritique ( $\text{scH}_2\text{O}$ ) et le  $\text{scCO}_2$  sont les FSC les plus couramment utilisés pour remplacer les solvants organiques. D'autres substances sont également utilisées mais de façon plus spécifique, comme le propane supercritique dans la production du polyéthylène [9].

Ainsi, le  $\text{scH}_2\text{O}$  est un milieu réactionnel très performant pour réaliser des réactions d'oxydation. Cependant, c'est un milieu dont les coordonnées critiques sont difficiles à atteindre (cf. Tableau 1) et c'est également un milieu très corrosif. Malgré ces limitations, le  $\text{scH}_2\text{O}$  est utilisé industriellement dans le traitement des eaux usées [10][11].

En ce qui concerne le  $\text{scCO}_2$ , une des plus importantes applications est l'extraction de principes actifs. Ainsi, à la fin des années 70, *i.e* 150 ans après la découverte des FSC, débute la première application industrielle : la décaféination. Depuis, le  $\text{scCO}_2$  est également utilisé pour l'extraction d'arômes comme la baie rose, le gingembre, la vanille ou les principes actifs des plantes [12][13]. Actuellement, l'extraction supercritique est principalement utilisée dans le domaine alimentaire et pharmaceutique où l'élimination des solvants organiques classiques est le plus crucial. Une autre application importante du  $\text{scCO}_2$  est la chromatographie en phase supercritique. La grande diffusivité, la faible viscosité et l'absence de tension interfaciale permettent de séparer plus rapidement les composants d'un mélange. La récupération des produits finaux est plus facile [14]. Le  $\text{scCO}_2$  est également utilisé, parmi d'autres solutions, dans la récupération assistée du pétrole, car en se dissolvant, il permet de diminuer la viscosité du pétrole et de rendre son déplacement plus facilement vers le puits de production [15]. Enfin, la dernière application importante à citer est l'utilisation du  $\text{scCO}_2$  comme solvant pour la catalyse, la synthèse ou la modification chimique de polymères, leur mise en forme, ou la production de particules [16]. Ces exemples sont parmi les utilisations les plus courantes en chimie du  $\text{scCO}_2$ . Dans le paragraphe suivant de ce manuscrit, l'utilisation du  $\text{scCO}_2$  comme solvant dans la synthèse de polymères par voie radicalaire est développée plus en détail.

## **3 Polymérisation en milieu $\text{CO}_2$ supercritique**

Ces dernières décennies, comme l'atteste les nombreux travaux récapitulés dans les revues de Kendall *et al.* [17], Cooper [18], et Tomasko *et al.* [19], de nombreux groupes de recherche ont montré que le  $\text{scCO}_2$  est une très bonne alternative aux solvants organiques classiques pour la synthèse de polymères. En effet, les propriétés spécifiques du  $\text{scCO}_2$ , comme sa faible viscosité et sa forte densité, sont avantageuses pour ces réactions. De plus, puisque le  $\text{CO}_2$  est un gaz dans les conditions ambiantes de pression et de température, le polymère peut être obtenu sec en fin de réaction par la dépressurisation contrôlée du réacteur. Comparé aux voies humides, un tel procédé de récupération permet de diminuer considérablement les coûts économiques et environnementaux.

Cette section se divise en deux parties principales : la première introduit quelques généralités sur la polymérisation radicalaire en milieu homogène supercritique, puis en milieu hétérogène. La seconde partie se focalise sur la polymérisation radicalaire de monomères polaires en présence de  $\text{scCO}_2$ , et en particulier de l'acide acrylique.

### 3.1 Techniques de polymérisation

#### 3.1.1 Polymérisation homogène

Dans le cas de la polymérisation homogène, l'ensemble des constituants est soluble dans la phase supercritique, à l'instar des réactions en milieu liquide. S'il est plutôt aisé de travailler avec des monomères et amorceurs solubles dans ce milieu, seuls quelques polymères ont des solubilités suffisamment importantes pour que des réactions de polymérisation radicalaire en milieu homogène puissent être réalisées. Parmi ces polymères, les cas les plus notables sont ceux des fluoropolymères amorphes et des silicones [20].

La première synthèse d'un polymère fluoré dans le  $\text{scCO}_2$  a été la polymérisation homogène de l'acrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle (FOA) à 60 °C et 20,7 MPa en utilisant l'AIBN comme amorceur. Le PFOA obtenu possédait une masse molaire élevée d'environ  $2,7 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ . Par la suite, des copolymérisations homogènes du FOA avec l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le styrène et l'éthylène dans le  $\text{scCO}_2$  ont été réalisées à 60 °C et 34,5 MPa. Durant la polymérisation, le milieu reste homogène malgré les concentrations élevées des co-monomères (jusqu'à 50 % molaire) [21].

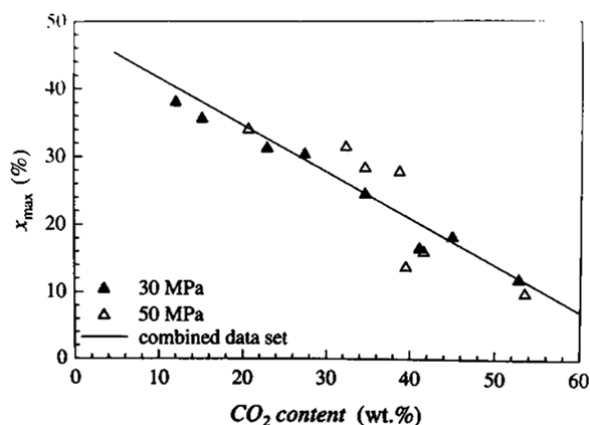


Figure 3. La variation de la conversion maximale du styrène dans le milieu homogène en fonction du taux de  $\text{CO}_2$  (conditions de polymérisation : 80 °C, 30 et 50 MPa, avec 1 % molaire de  $\text{CBr}_4$ ).

Par ailleurs, Beuermann *et al.* [22] ont décrit la polymérisation radicalaire homogène du styrène dans le  $\text{scCO}_2$  à 80 °C en présence d'un agent de transfert comme le  $\text{CBr}_4$ . Contre toute attente, la réaction reste homogène grâce à la combinaison de 3 conditions essentielles : la haute pression (20 à 150 MPa) permettant d'obtenir une densité élevée, la masse molaire faible en raison de la présence d'agent de transfert ( $3\,000$  à  $10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et une conversion également faible (7,1 - 36,2 %). C'est un cas d'étude tout à fait remarquable de la polymérisation en milieu supercritique homogène, car le polystyrène est connu pour ne pas être soluble dans le  $\text{scCO}_2$ . Pour la gamme de masses molaires étudiée, la faible conversion est un facteur clef pour conserver le caractère homogène de cette réaction. Elle assure le maintien d'une fraction non-négligeable en monomère dans le milieu. Comme représenté sur la Figure 3, la conversion maximale atteinte dans un milieu homogène diminue à mesure que la fraction massique de  $\text{CO}_2$  augmente. En d'autres termes, le styrène joue un rôle de co-

solvant qui permet d'atteindre des conversions maximales plus importantes : jusqu'à 38 % à 30 MPa et 12 % massique de CO<sub>2</sub>. On peut noter que dans ces conditions, la quantité de styrène est loin d'être faible en comparaison de la quantité de CO<sub>2</sub>.

La découverte de la solubilité élevée de ces polymères, en particulier les fluoropolymères et silicones, ont conduit à la recherche de tensioactifs amphiphiles (CO<sub>2</sub>-phile et CO<sub>2</sub>-phobe) (cf. Figure 4) afin d'ouvrir d'autres possibilités de synthèses de matériaux en milieu scCO<sub>2</sub>.

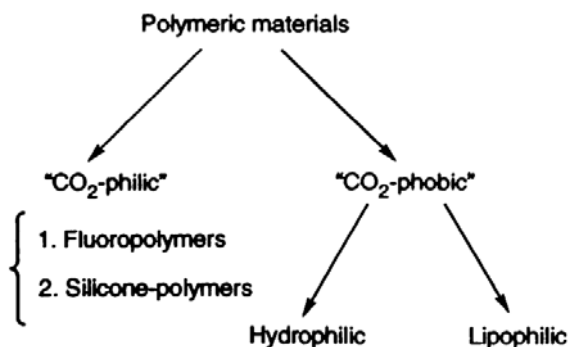


Figure 4. Conception des tensioactifs solubles dans le scCO<sub>2</sub> [23].

### 3.1.2 Polymérisation hétérogène

Il existe plusieurs techniques de polymérisation hétérogène. En effet, hormis les monomères ou les conditions particulières citées dans la section précédente, qui permettent effectivement une polymérisation en milieu homogène, les réactions de polymérisation radicalaire dans le scCO<sub>2</sub> ont généralement lieu en milieu hétérogène. C'est-à-dire que le système réactionnel est formé d'une phase dispersée dans une phase continue. La phase dispersée peut être constituée du (ou des) (co)monomère(s) de départ (éventuellement selon leur solubilité) et du (co)polymère formé. Cependant, en fonction de la nature des monomères et de leur solubilité dans le milieu supercritique, du mécanisme de formation des particules de polymère, de leur forme et taille, ainsi que des conditions expérimentales (ajout de tensio-actifs, etc.), il existe quatre techniques distinctes de polymérisation hétérogène : la polymérisation en suspension, en émulsion, en dispersion et par précipitation. Pour réaliser une polymérisation en suspension, le monomère, l'amorceur et le polymère ne doivent pas être solubles dans la phase continue. Alors que pour effectuer une polymérisation en émulsion, l'amorceur doit être solubilisé dans la phase continue. Ainsi, au vu de la solubilité importante de la plupart des monomères et amorceurs dans le scCO<sub>2</sub>, la majorité des réactions sont donc des polymérisations en dispersion ou par précipitation. Ces dernières se différencient par l'ajout d'agents stabilisants dans le cas de la dispersion seulement. Ces agents sont utilisés dans le but d'éviter l'aggrégation des particules de polymères ou la coagulation de gouttes de monomères. En fonction de l'efficacité de ces agents, des particules sphériques de diamètre moyen compris entre moins de 1 µm et la dizaine de micromètre peuvent être obtenues. En l'absence de ces agents, les chaînes polymères formées précipitent, ce qui engendre des particules de forme et de taille très diverses, et dans certains cas une prise en masse du milieu.

Ainsi, le point crucial des techniques de polymérisation hétérogène réside dans le choix du tensioactif. Consani et Smith [24] ont étudié la solubilité de plus de 130 tensioactifs dans le CO<sub>2</sub> à 50 °C, de 10 à 50 MPa. Suite à cette étude, de nombreux travaux se sont focalisés sur la compréhension [25], la synthèse et l'identification des tensioactifs les plus performants [26]. Cette dernière revue donne des éléments importants dans le choix des tensioactifs nécessaires en fonction de la technique de polymérisation hétérogène. La suite de cette section se focalise sur les polymérisations hétérogènes de monomères polaires dans le scCO<sub>2</sub>.

### 3.2 Polymérisation radicalaire de monomères polaires dans le scCO<sub>2</sub>

- Polymérisation en suspension

La réalisation d'une polymérisation en suspension nécessite que le monomère, l'amorceur et le polymère ne soient pas solubles dans la phase continue. Il est donc très difficile de mentionner des travaux relatifs à une telle polymérisation dans un milieu riche en CO<sub>2</sub>, puisque, rappelons-le, les monomères et les amorceurs ont, en général, une bonne solubilité dans le CO<sub>2</sub>. Malgré tout, deux études sur la polymérisation en suspension dans le CO<sub>2</sub> ont pu être réalisées. La première est celle de Bratton *et al.* [27] portant sur la polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide amorcé par le 2-éthylhexanoate d'étain(II) (Sn(Oct)<sub>2</sub>) en présence d'un copolymère tribloc comme stabilisant. Des particules de polymères de taille comprise entre 5 et 10 µm ont été synthétisées avec succès lorsque 5 % massique de stabilisant sont ajoutés. La deuxième étude fait référence à une polymérisation en suspension inverse d'une solution aqueuse d'AA partiellement neutralisée par l'hydroxyde de sodium dans le scCO<sub>2</sub>, et amorcée par le persulfate de sodium [28]. Sachant que le sel de sodium d'AA n'est pas soluble dans le scCO<sub>2</sub>, le lieu de la polymérisation est donc uniquement dans le milieu aqueux ; le scCO<sub>2</sub> n'ayant d'autre utilité que de servir de phase porteuse, facilement éliminable du milieu réactionnel en fin de synthèse. L'objectif est d'obtenir par cette technique de polymérisation des particules de polyacide acrylique (PAA) de plus grandes tailles (entre 200 et 800 µm) que celles obtenues par précipitation dans le scCO<sub>2</sub>, afin que ces particules soient utilisées comme superabsorbants.

- Polymérisation en émulsion

Concernant la polymérisation en émulsion, nous avons précisé que les monomères et polymères ne sont pas solubles dans le scCO<sub>2</sub>, plus précisément que les monomères préfèrent se répartir dans des gouttes stabilisées par des tensio-actifs ou les micelles plutôt que dans la phase continue de scCO<sub>2</sub> ; ce n'est donc pas une technique très répandue. Il existe cependant quelques cas, tels que la synthèse du poly(acrylamide). Adamsky *et al.* [29] ont réalisé la polymérisation en émulsion inverse de l'acrylamide dans le scCO<sub>2</sub> en utilisant l'AIBN comme amorceur et le perfluoropolyéther (PFPE) comme tensioactif. Comme l'acrylamide est un solide dans les conditions ambiantes de pression et de température, une solution aqueuse d'acrylamide est utilisée comme phase dispersée. La réaction est réalisée à 35 MPa et à 65 °C pendant 1 heure. Les latex sont plus stables en présence du PFPE, même si les conversions et masses molaires sont plus élevées sans l'usage de tensioactif.

- Polymérisation en dispersion

Au début de la réaction de polymérisation en dispersion, le milieu est homogène. Puis, à mesure que la chaîne polymère atteint une longueur (ou une masse molaire) critique, celles-ci ne sont plus solubles dans le milieu supercritique. Les interactions polymère-polymère deviennent prépondérantes en comparaison des interactions polymère-solvant. Un tensioactif est donc utilisé pour stabiliser ces chaînes de polymères afin d'éviter leur précipitation et la prise en masse du milieu réactionnel.

Ainsi, Shiho *et al.* [29] ont réalisé la polymérisation en dispersion du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle dans le scCO<sub>2</sub> en utilisant un copolymère à bloc PS-*b*-PFOA (poly(styrène-*b*-acrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle)) comme stabilisant. La réaction est réalisée en utilisant l'AIBN comme amorceur à des pressions comprises entre 20 et 45 MPa, à 65 °C et pendant 20 heures. Des particules de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) de taille inférieure au micromètre sont obtenues. Les auteurs ont montré que la taille des particules peut être modulée par la quantité de stabilisant et la pression de la réaction avec notamment une diminution de la taille des particules lorsque la concentration de stabilisant augmente. En revanche, la taille des particules devient 60 % plus grande lorsque la pression augmente de 20,7 MPa à 44,4 MPa (augmentation de la capacité de solvation des chaînes de polymère) engendrant une augmentation de la masse molaire critique pour former des précipités de polymère.

La polymérisation en dispersion d'un autre monomère polaire, le 1-vinyl-2-pyrrolidone, a également été étudiée par différents groupes de recherche en utilisant divers stabilisants. Carson *et al.* [30] ont utilisé le poly(FOA) comme stabilisant alors que Galia *et al.* [31] ont choisi un poly(dimethylsiloxane) monométhacrylate. Les deux groupes de recherche ont observé le même effet de la concentration en stabilisant sur la taille des particules de polyvinylpyrrolidone, à savoir que la taille de particule diminue lorsque la concentration de stabilisant augmente. En revanche, l'effet de la pression sur les particules de polymère obtenu n'est pas clair dû à la différence de solubilité des stabilisants dans le milieu scCO<sub>2</sub>. Récemment, le groupe de S. Howdle a synthétisé par RAFT des dispersants à base de pivalate et d'acétate de vinyle [32]. Selon l'architecture (statistique ou à blocs) et la composition chimique de ces copolymères, ainsi que leur masse molaire et la présence ou non de l'agent de transfert de chaîne (xanthate) sur la dernière unité monomère, ils ont montré la capacité à stabiliser la croissance de particules de poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) à des degrés différents.

- Polymérisation par précipitation de l'acide acrylique dans le scCO<sub>2</sub>

De nombreux travaux, articles ou brevets, sont consacrés à la polymérisation radicalaire par précipitation. Les polymères vinyliques ont une importance très élevée d'un point de vue industriel. Ils constituent l'un des éléments principaux dans la fabrication de matériaux, de revêtements, d'adhésifs, ou encore de peintures. En 1968, les brevets de Sumitomo Chemical Company issus des travaux de Hagiwara *et al.* décrivent la polymérisation de divers monomères vinyliques dans le scCO<sub>2</sub>, comme, le chlorure de vinyle, le styrène, l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle et l'AA [17]. Parmi les polymères issus de ces monomères, le PAA et ses



copolymères entrent dans de nombreuses applications industrielles importantes. Ils sont notamment utilisés comme dispersant, épaississant, floculant ou superabsorbant. En 1995, Romack *et al.* [33] ont publié une étude sur la polymérisation de l'AA dans le  $\text{scCO}_2$  en utilisant l'AIBN comme amorceur. La réaction a lieu dans un réacteur discontinu à 62 °C et dans une gamme de pression comprise entre 12,5 et 34,5 MPa. Les masses molaires des échantillons de PAA obtenus par Chromatographie d'Exclusion Stérique (Size Exclusion Chromatography, SEC) sont inférieures à 150 000  $\text{g.mol}^{-1}$  avec un indice de polymolécularité compris entre 3,8 et 3,9.

Xu *et al.* [34] ont étudié l'effet de co-solvants comme l'acide acétique ou l'éthanol sur la polymérisation par précipitation de l'AA. Ils ont observé que lorsque la concentration en acide acétique augmente, la masse molaire moyenne viscosimétrique du PAA augmente. En revanche, quand la concentration en éthanol augmente, la masse molaire du PAA diminue. L'étude de la décomposition thermique de l'AIBN dans leurs conditions montre que la vitesse de décomposition augmente en fonction de la concentration en éthanol. Par conséquent, la longueur de chaîne cinétique diminue, ce qui implique la réduction de la masse molaire.

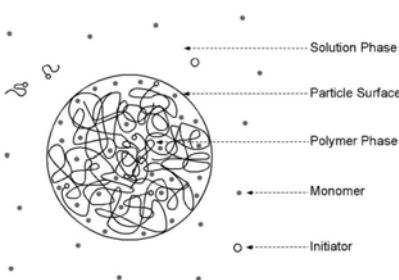


Figure 5. Représentation des lieux de polymérisation par précipitation de l'AA : en solution, en surface de la particule de polymère précipité ou à l'intérieur de cette particule [35].

Suite au développement d'un réacteur continu agité (Continuous Stirred-Tank Reactor, CSTR) par Charpentier *et al.* [36] pour la polymérisation par précipitation du fluorure de vinylidène, Liu *et al.* [37] ont utilisé ce procédé pour étudier la polymérisation de l'AA. Les réactions sont réalisées à 20,7 MPa pour des temps de séjour compris entre 12 et 40 min et à des températures comprises entre 50 et 90 °C. Les masses molaires du PAA obtenues restent relativement faibles, entre 50 000 et 200 000  $\text{g.mol}^{-1}$ . En comparant leurs résultats expérimentaux, ils ont établis trois modèles cinétiques (cf. Figure 5) selon le lieu de la polymérisation [35], *i.e.* 1) 'en solution' : toutes les étapes de la polymérisation ont lieu dans la phase continue de  $\text{scCO}_2$ , 2) 'en surface' : l'amorçage a lieu dans la phase  $\text{scCO}_2$ , mais la propagation et la terminaison ont lieu à la surface des particules de PAA précipités, et 3) 'à l'intérieur' : similaire au modèle 'en surface', hormis les réactions de propagation et de terminaison qui ont lieu uniformément dans la particule de PAA. Ils ont montré que la cinétique de la polymérisation dépend de la fraction volumique de la phase riche en polymère dans le réacteur. Cependant, les données expérimentales ne sont pas suffisantes pour distinguer la dépendance de la vitesse de propagation en fonction de la fraction volumique selon une loi puissance en 1/3 prévue par le modèle 'en surface' et celle en 1/2 prévue par le

modèle ‘à l’intérieur’. Malgré tout, ils ont prouvé que le lieu significatif pour la polymérisation par précipitation de l’AA est à proximité ou à l’intérieur des précipités de PAA.

En résumé, tous les travaux décrits dans cette partie confirment la possibilité d’utiliser le  $\text{scCO}_2$  comme solvant de polymérisation. De plus, en fonction de la solubilité du monomère et du polymère dans le  $\text{scCO}_2$ , différentes techniques de polymérisation peuvent être utilisées, impliquant la présence de tensioactifs ou non. Cependant, tous ces travaux ont été réalisés dans des réacteurs discontinus ou semi-continus comme le CSTR décrit par Charpentier *et al.* ; la réalisation de ces réactions de polymérisation en continu dans des réacteurs miniaturisés adaptés à l’échelle du laboratoire n’a pas encore été démontrée.

## 4 Microréacteur pour l’étude de polymérisation radicalaire

### 4.1 Intérêt des microréacteurs

La microfluidique est une discipline scientifique maintenant bien développée, qui repose sur des technologies permettant le contrôle de l’écoulement de fluides dans des canaux de taille caractéristique inférieure au millimètre. Les outils microfluidiques utilisés comme des microréacteurs de chimie sont une des techniques clés pour le développement de l’intensification des procédés dans un contexte général de développement durable : ils permettent l’investigation de la réaction chimique aux petites échelles et donc l’acquisition de données souvent difficiles à acquérir par ailleurs.

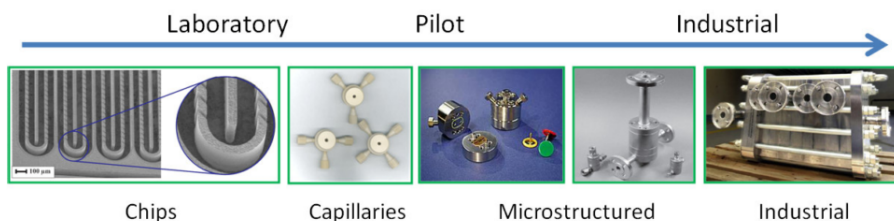


Figure 6. Quatre grandes catégories de microréacteurs [38].

Il existe différents types de microréacteur, de l’échelle du laboratoire à l’échelle industrielle, qui peuvent être classés en quatre catégories selon leur structure et le débit imposé : 1) le microréacteur sur puce, 2) le microréacteur en capillaire, 3) le microréacteur structuré et 4) le microréacteur industriel (cf. Figure 6). Grâce à leurs petites dimensions, ces dispositifs permettent l’utilisation de très faibles quantités de matière. En raison de leur rapport surface/volume beaucoup plus élevé que dans le cas de réacteurs de taille macroscopique, les transferts de chaleur et de masse sont nettement améliorés. Ils permettent d’obtenir non seulement une productivité supérieure à celle de réacteurs classiques, mais ils permettent également de réaliser des réactions endo- et exo-thermiques dans des conditions non-accessibles au sein de réacteurs conventionnels. Ils deviennent ainsi de nouveaux outils en recherche pour l’acquisition des données, permettant de mieux comprendre et d’améliorer les réactions chimiques. Une comparaison entre des réacteurs discontinu et continu selon leur taille est présentée dans le Tableau 3 [39].

Tableau 3. Paramètres typiques de réacteurs discontinus et continus [39].

Paramètres	Réacteur discontinu		Réacteur continu	
	Echelle industrielle	Echelle laboratoire	Centimétrique/ Millimétrique	Micrométrique
Dimension caractéristique	m	cm - dm	mm - cm	$\mu\text{m}$ - mm
Volume	Plusieurs $\text{m}^3$	10 mL – 1 L	mL - L	$\mu\text{L}$ - mL
Rapport surface/volume	Environ $100 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$	Jusqu'à $2\,000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$	Jusqu'à $5\,000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$	Jusqu'à $50\,000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$
Interface spécifique	Environ $100 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$	Jusqu'à $2\,000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$	Jusqu'à $5\,000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$	Jusqu'à $30\,000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$
Temps de mélange	$> 1 \text{ s}$	$> 1 \text{ s}$	1 – 100 s	10 ms – 1 s

Lors de la phase de construction d'une unité pilote ou de production à partir de microréacteurs, il est indispensable de mettre un grand nombre de dispositifs en parallèle. C'est la condition *sine qua non* pour obtenir des volumes élevés de produit. Cette augmentation du nombre de réacteurs sans changement de leurs dimensions individuelles, et donc d'augmentation de leur volume qui reste intrinsèquement faible, est appelé « numbering-up » [40]. Cette stratégie offre un degré élevé de flexibilité et de polyvalence pour effectuer une grande variété de réactions chimiques. De plus, cette duplication de microréacteurs ne modifie pas les propriétés du produit obtenu et reste semblable à celui obtenu à partir d'un microréacteur unique (cf. Figure 7).

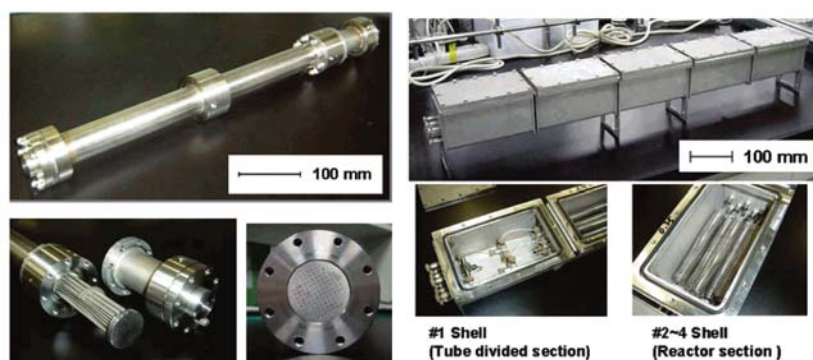


Figure 7. Images de microréacteurs utilisés dans une approche de type « numbering-up » [41].

La diminution des dimensions caractéristiques du procédé de synthèse en continu, jusqu'à des tailles submillimétriques, induit un important changement de l'hydrodynamique des écoulements et des phénomènes de transfert. Maintenant, nous allons présenter les caractéristiques principales des écoulements en portant notre attention sur les écoulements

segmentés de fluides immiscibles. Puis, après avoir décrit les principales géométries permettant de générer des gouttes dans un dispositif microfluidique, quelques exemples de réactions de polymérisation au sein des gouttes seront présentées.

## 4.2 Propriétés des écoulements aux petites échelles

### 4.2.1 Nombres adimensionnels

En dynamique des fluides, il est intéressant d'utiliser des nombres adimensionnels afin de caractériser l'écoulement des fluides et leurs propriétés. Nous décrivons ici trois de ces nombres, les plus pertinents pour ce travail :

Nombre de Reynolds,  $Re$  : ce nombre compare les effets inertiels vis-à-vis des effets visqueux.

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta}$$

où  $\rho$  est la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $v$  la vitesse du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $d$  le diamètre interne du canal microfluidique (m) et  $\eta$  la viscosité dynamique ( $\text{Pa.s}$ ). Trois types d'écoulement peuvent être distingués en fonction de l'ordre de grandeur de ce nombre, dans tous les cas, les transitions interviennent progressivement :

- $Re \leq 1$  : les forces visqueuses sont prépondérantes, l'inertie est négligeable et l'écoulement du fluide est réversible. Il s'agit du régime d'écoulement laminaire, caractéristique de celui mis en œuvre dans les canaux microfluidiques.
- $1 \leq Re \lesssim 2\,000$  : les forces d'inertie deviennent prépondérantes mais l'écoulement reste laminaire. Il s'agit d'un régime transitoire.
- $Re \gtrsim 2\,000$  : les forces d'inertie sont très importantes et l'écoulement est dit turbulent.

Tableau 4. Comparaison du  $Re$  calculé en fonction du fluide et du débit d'écoulement dans un canal de 250  $\mu\text{m}$ .

Fluide	$\rho$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	$\eta$ ( $\text{Pa.s}$ )	$Q$ ( $\text{ml.min}^{-1}$ )	$Re$
scCO <sub>2</sub> (75 °C, 15 MPa)	463,3	$3,5.10^{-5}$	0,001	1,1
			0,5	562
			1	1 1232
			5	5 618
H <sub>2</sub> O (25 °C, 0,1 MPa)	997,5	$8,9.10^{-4}$	0,001	0,095
			0,5	47,6
			1	95,1
			5	476

Différentes valeurs du nombre de Reynolds, et donc différents régimes d'écoulement, peuvent être obtenus en fonction des conditions mises en œuvre. Un exemple d'écoulement

réalisé dans un canal de 250  $\mu\text{m}$  est présenté dans le Tableau 4 afin de comparer les régimes obtenus en fonction du fluide utilisé (le  $\text{scCO}_2$  et l'eau). Il est intéressant de noter que de par la faible viscosité il est possible d'atteindre des écoulements supercritiques aussi bien laminaire que transitoire ou encore turbulent.

Ce phénomène est d'autant plus intéressant que la très faible viscosité du  $\text{scCO}_2$  permet effectivement d'utiliser des débits plus élevés que ce qu'il est d'usage d'employer avec les liquides. En effet, la restriction en microfluidique aux débits faibles provient des valeurs de perte de charge qui peuvent être incompatibles avec la capacité de résistance mécanique de certains dispositifs. La perte de charge d'un écoulement,  $\Delta p$ , est la différence de pressions mesurée aux bornes d'entrée et de sortie du canal microfluidique. Elle peut être calculée pour les écoulements laminaires à l'aide de l'équation de Poiseuille ci-dessous. La faible viscosité du  $\text{scCO}_2$  entraîne une faible  $\Delta p$  ce qui permet de changer le débit du fluide tout en gardant une perte de charge similaire. C'est une propriété intéressante du  $\text{scCO}_2$  lorsqu'on régule la pression de l'écoulement.

$$\Delta p = \frac{8\eta L Q}{\pi r^4}$$

où  $Q$  est le débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $L$  la distance entre les bornes du capillaire (m) et  $r$  le rayon du capillaire (m).

Nombre Capillaire,  $Ca$  : ce nombre compare les effets visqueux aux effets capillaires.

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma}$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale entre les fluides ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ). En microfluidique le nombre capillaire est petit devant 1, ce qui indique que les effets capillaires sont dominants. Ainsi à la jonction d'écoulements diphasiques des gouttes se forment en minimisant leur surface, formant ainsi des sphères difficiles à déformer par les forces visqueuses. Dans le cas inverse, pour une grande valeur de  $Ca$ , l'effet visqueux domine et une déformation asymétrique importante des gouttes peut être observée.

Nombre de Péclet  $Pe$  : ce nombre compare le rapport des transferts de masse par convection sur ceux effectués par diffusion. Il est défini comme le rapport entre le temps caractéristique de diffusion sur le temps caractéristique de convection et s'écrit :

$$Pe = \frac{d^2/D}{d/v} = \frac{v \cdot d}{D}$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce chimique considérée ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). En microfluidique, les écoulements des fluides sont laminaires. Le mélange est donc principalement limité par la diffusion. Grâce à la forte diffusivité du FSC, le mélange au sein d'un écoulement est largement amélioré.

#### 4.2.2 Différents types d'écoulement diphasique

Lorsque deux fluides immiscibles s'écoulent dans des canaux microfluidiques et se rejoignent à une jonction, trois types d'écoulement peuvent être observés.

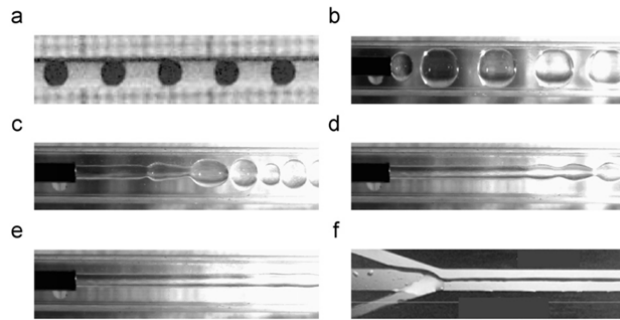


Figure 8. Images des différentes formes d'écoulement diphasique dans un microcanal [42].

L'écoulement en gouttes (Figure 8 : a, b, c et d) : directement à la jonction des canaux microfluidiques, des gouttes sphériques ou cylindriques sont formées (figure 8 : a et b). Puis, la phase dispersée est portée par la phase continue entourant les gouttes. Il est possible de voir dans la zone d'observation un jet avant que les gouttes ne se forment (figure 8 : c et d). Les différents mécanismes de formation de gouttes sont décrits dans la partie suivante.

L'écoulement annulaire (Figure 8 : e) : dans la zone d'observation, un des deux fluides s'écoule à proximité des parois alors que le second fluide forme un jet continu au milieu du premier fluide. Ce jet est déstabilisé plus loin, hors de la zone d'observation, pour former des gouttes.

L'écoulement parallèle (Figure 8 : f) : les deux fluides s'écoulent parallèlement de façon laminaire dans le canal et mouillent tous les deux les parois (contrairement au cas précédent).

#### 4.2.3 Génération de gouttes

Les techniques traditionnelles pour former des gouttes, consistant à agiter et cisailier deux fluides immiscibles dans un récipient de taille « macro », ont l'inconvénient de générer une distribution plus ou moins importante de tailles, dépendante des techniques utilisées. En revanche, la microfluidique permet d'obtenir des gouttes très bien calibrées, *i.e.* la variation de taille est  $\sim 1\%$ , bien en deçà des valeurs obtenues par les techniques traditionnelles.

Les trois méthodes les plus classiques pour générer en continu des microgouttes de façon reproductibles et contrôlées au sein de microcanaux sont présentées dans cette partie et illustrées par la Figure 9. Il faut préciser que pour obtenir des gouttes, la phase continue est, en général, préférentiellement mouillante par rapport à la phase dispersée dans les canaux considérés.

Jonction en T (Figure 9 : c) : Il s'agit de la première technique, et de la plus simple, pour générer des gouttes de façon périodique et contrôlée au sein de microcanaux. Elle a été proposée par Thorsen *et al.* [43]. Des gouttes d'eau dans diverses huiles ont été générées par l'utilisation de flux s'écoulant à débits constants, contrôlés par la pression, comme l'illustre

la Figure 10. Plus précisément, la phase continue dite porteuse circule dans le canal principal, alors que la phase dispersée est amenée dans celui-ci par un canal secondaire qui lui est perpendiculaire. L'eau envahit le canal principal et une goutte finit par se détacher, entraînée par la phase porteuse. Ce phénomène de génération de goutte est dû à la compétition entre les forces capillaires, qui retiennent le flux perpendiculaire empêchant la goutte de se former, et les forces visqueuses, qui cisailent ce flux jusqu'à détacher une goutte.

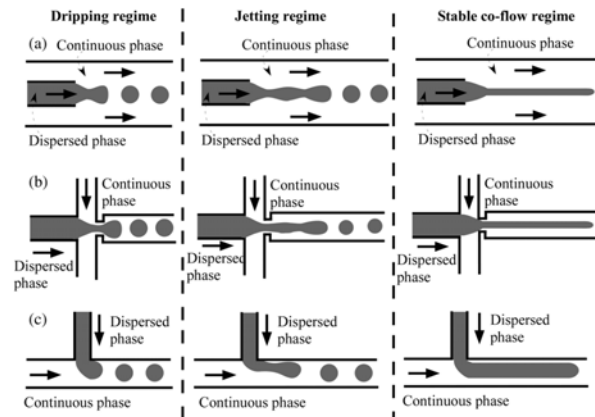


Figure 9. Différents régimes d'écoulement selon la géométrie des dispositifs (a) co-flow (b) flow-focusing (c) jonction en T [44].

Trois régimes se distinguent selon le rapport entre la largeur du canal perpendiculaire et celle du canal principal à différents débits. Si cette valeur est inférieure à 1 et que  $Ca$  est suffisamment grand, les gouttes sont émises avant qu'elles ne puissent bloquer le canal. Leur formation est alors entièrement due à la contrainte de cisaillement. Si cette valeur est de l'ordre de 1 et que  $Ca$  est suffisamment petit, la présence de la phase dispersée dans le canal principal crée une chute de pression qui tend à le boucher. Lorsque la chute de pression à travers la phase dispersée devient trop importante, une goutte se détache [45]. Le rapport des débits, tout comme la non-mouillabilité de la phase dispersée sur les parois du canal principal, conditionne la taille des gouttes qui sont générées selon ces deux régimes. Lorsque le débit de la phase dispersée est plus grand que celui de la phase continue, un troisième régime apparaît : la formation d'un co-écoulement en parallèle. Le débit critique de la phase dispersée, pour la transition de gouttes à l'écoulement en parallèle, diminue avec la viscosité de la phase dispersée [46].

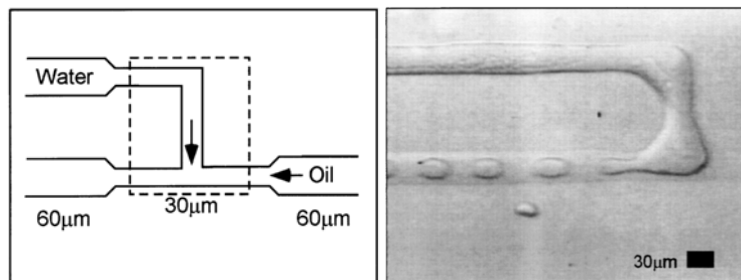


Figure 10. Géométrie typique utilisée pour la formation de gouttes à une jonction en T [43].

Géométrie de focalisation de flux (flow-focusing) (Figure 9 : b) : Anna *et al.* [47] sont les premiers à publier la formation de gouttes d'eau dans l'huile en utilisant le principe de la géométrie « flow-focusing ». Cette géométrie fonctionne sur un principe différent de la jonction en T et s'inspire des géométries classiques de formation de jet (ou « jetting ») : la phase dispersée est injectée entre deux écoulements d'huile qui l'entourent. Selon les conditions expérimentales, un jet de phase dispersée peut se former dans le flux d'huile. Le co-écoulement laminaire ainsi créé passe à travers une constriction, ce qui l'affine et induit éventuellement la rupture du jet en gouttes. Dans une autre situation, les gouttes peuvent se détacher directement du canal de sortie sans formation de jet : c'est le mode « dripping ».

Système à co-écoulement (co-flow) (Figure 9 : a) : Cette configuration est dérivée de celle de focalisation de flux pour générer des gouttes dans des capillaires. En effet, des capillaires commerciaux de différents diamètres peuvent être imbriqués les uns dans les autres de façons à faire écouler des fluides indépendamment jusqu'à une jonction. Cette géométrie simple à obtenir a été utilisée dans de nombreux travaux [48]. Les deux régimes de génération de gouttes décrits précédemment sont retrouvés dans ce cas [49]. La valeur critique de la transition entre « jetting » et « dripping » dépend de la tension interfaciale ainsi que du rapport de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue.

#### 4.2.4 Paramètres influençant la génération de gouttes

Outre la géométrie des générateurs de gouttes, plusieurs autres paramètres ont une influence sur la formation des gouttes. Nous allons donner ici les grandes tendances pour les paramètres clés, en gardant bien à l'esprit qu'il s'agit de généralités.

Débit des phases : Les débits volumiques des phases continue  $Q_c$  et dispersée  $Q_d$  ont un effet direct sur la taille des gouttes formées. Plus le rapport  $Q_c/Q_d$  est important, plus les gouttes seront petites. Pour un rapport  $Q_c/Q_d$  constant, plus le débit total ( $Q_c + Q_d$ ) est important, plus les gouttes seront petites [47].

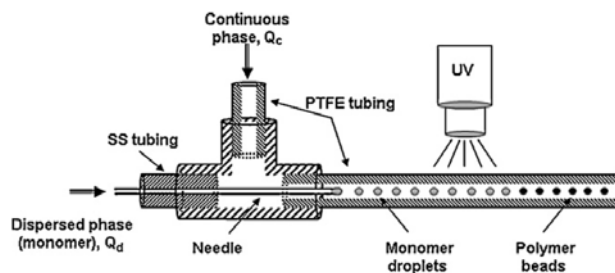


Figure 11. Schéma du système microfluidique utilisé par Bouquey *et al.* [50].

Diamètre des canaux : Les dimensions des canaux des phases continue et dispersée ont également un impact sur la génération de gouttes. Bouquey *et al.* [50] ont synthétisé des billes de polymères en utilisant un système microfluidique en géométrie co-flow (cf. Figure 11). Ainsi, ils utilisent un capillaire afin d'injecter la phase dispersée dans la phase continue circulant dans le canal principal. Les auteurs montrent qu'en augmentant le rapport  $Q_c/Q_d$ , la taille des gouttes générées diminue jusqu'à atteindre un plateau. La valeur de cette taille



limite correspond au diamètre interne du capillaire utilisé : plus celui-ci est fin, plus les gouttes sont petites.

Viscosité des fluides : Pour une phase continue donnée, plus le fluide constituant la phase dispersée est visqueux et plus il est difficile de générer des gouttes. Par ailleurs, plus le rapport  $\eta_c/\eta_d$  est important, où  $\eta_c$  est la viscosité de la phase continue et  $\eta_d$  celle de la phase dispersée, et plus le volume de la goutte générée sera petit [51].

Tension interfaciale : A l'échelle de la microfluidique, les effets de surface sont importants en raison du rapport surface/volume élevé. Plus particulièrement, lors de la création de nouvelles interfaces entre deux fluides pendant la génération de gouttes, les effets capillaires doivent être pris en compte. Ainsi, plus la tension interfaciale est élevée et plus l'énergie nécessaire pour vaincre cette force est importante. En général, des tensioactifs sont ajoutés soit dans la phase continue soit dans la phase dispersée afin de générer des gouttes régulières. La concentration de tensioactifs est un paramètre important. Xu *et al.* [52] ont montré que la concentration micellaire critique du tensioactif utilisé est nécessaire afin d'assurer une formation de gouttes bien contrôlée.

Mouillabilité : L'écoulement diphasique de deux phases immiscibles est également influencé par la mouillabilité de la paroi du microcanal par ces fluides. En général, le fluide mouillant le plus la paroi disperse le second fluide non mouillant. Comme le montre la Figure 12, la mouillabilité d'un fluide sur la paroi peut être déterminée par l'angle de contact  $\theta$ .

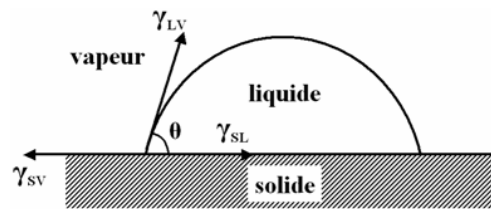


Figure 12. L'angle de contact d'une goutte de liquide sur un substrat solide.

- $\theta = 0$ , le fluide mouille parfaitement la paroi ;
- $0 < \theta < 90^\circ$ , le mouillage partiel du fluide ;
- $90^\circ < \theta < 150^\circ$ , le fluide est peu mouillant ;
- $\theta > 150^\circ$ , le fluide est considéré comme non-mouillant.

Pour former des gouttes, il faut donc que la mouillabilité de ce fluide avec le matériau constituant la paroi du dispositif soit faible, et inversement pour la phase continue. Dans certains cas, l'ajout de tensioactifs peut modifier la mouillabilité du fluide que l'on veut disperser de façon à renforcer ou favoriser la stabilisation des gouttes.

En résumé, dans cette partie, nous avons présenté les propriétés des écoulements à l'échelle de la microfluidique, ainsi que les différents types d'écoulement diphasique, en particulier sur la génération et l'écoulement de gouttes. L'excellent contrôle et la reproductibilité des écoulements permettent de considérer chaque goutte de faible volume comme un

microréacteur. Nous présentons par la suite l'application de l'outil microfluidique dans le domaine de la polymérisation.

### 4.3 Polymérisations radicalaires réalisées dans des microréacteurs

Des synthèses de polymères par voie radicalaire ainsi que ioniques (cationique et anionique) ont été réalisées dans des réacteurs microfluidiques et sont reportées dans les revues de Wilms *et al.* [53] et Bally *et al.* [39]. Parmi ces méthodes de synthèse de polymères, intéressons-nous à la polymérisation radicalaire. Cette polymérisation en chaîne met en œuvre l'ouverture de la double liaison carbone-carbone des molécules monomères. C'est donc une réaction exothermique avec une enthalpie négative élevée. Par ailleurs, la conversion de molécules monomères en unités monomères réduit les degrés de liberté de la molécule : c'est une réaction exoentropique avec une entropie négative. Ainsi, dans un réacteur discontinu à l'échelle « macro », il est nécessaire de contrôler en tout temps la chaleur et la viscosité du milieu réactionnel. En effet, il est tout à fait possible dans certains cas défavorables que la viscosité du milieu puisse augmenter de plusieurs ordres de grandeur et que la chaleur soit de moins en moins bien évacuée. L'accumulation de chaleur dans le milieu entraîne une augmentation des coefficients cinétiques ( $k_p$ ,  $k_t$ , etc) de la polymérisation, alors que l'augmentation de la viscosité entraîne une diminution de la diffusion des chaînes en croissance. Si la vitesse de propagation est peu affectée car les molécules monomères peuvent encore diffuser jusqu'aux centres actifs, la vitesse de terminaison, qui ne met en œuvre que des chaînes polymères, est fortement diminuée. Par conséquent, la vitesse globale de polymérisation peut être accélérée localement. C'est l'effet de gel. Cette vitesse de réaction non contrôlée peut conduire à l'emballement de la réaction avec un risque important d'explosion, et dans tous les cas à une dégradation des caractéristiques des chaînes polymères par rapports aux masses molaires voulues. Il est donc important de bien contrôler les transferts de chaleur afin d'éviter les points chauds durant la réaction. Comme le montre le Tableau 3, le rapport surface/volume d'un réacteur discontinu est plus faible d'environ un à deux ordre de grandeur que celui obtenu pour un réacteur microfluidique. La diminution de la taille du réacteur jusqu'aux dimensions caractéristiques de la microfluidique semble donc être une alternative intéressante pour le contrôle efficace des transferts thermiques se produisant lors de réactions exothermiques.

Aujourd'hui, les progrès technologiques permettent d'accomplir des réactions difficiles et de tester des conditions de plus en plus sévères. Un bref résumé des avancées significatives dans le domaine de la polymérisation radicalaire utilisant des microréacteurs est décrit dans la partie suivante.

#### 4.3.1 Polymérisation radicalaire

Concernant la réalisation de polymérisations radicalaires, de nombreux travaux ont été réalisés dans des microréacteurs que ce soit en système monophasique ou diphasique avec génération de gouttes.

Iwasaki et Yoshida [54] ont publié en 2005 leurs travaux sur la polymérisation radicalaire en solution d'acrylates dans un réacteur tubulaire de diamètre interne de 500  $\mu\text{m}$  en utilisant

l'AIBN comme amorceur. Plusieurs monomères ont été étudiés : l'acrylate de butyle (BA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le styrène, le méthacrylate de benzyle (BMA) et le benzoate de vinyle (VBz). Les réactions ont été réalisées à deux températures différentes (80 et 100 °C). Ils ont montré que l'utilisation de microréacteurs ne permet pas de diminuer de manière significative la polymolécularité par rapport aux réacteurs discontinus d'échelle laboratoire, pour des polymérisations faiblement exothermiques comme celles du styrène ( $-73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Dans le cas du BA ( $-77.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [55], la distribution de la masse molaire est améliorée de façon considérable ( $I_p \sim 3,14$ ) dans le microréacteur par rapport à celle obtenue en réacteur discontinu ( $I_p \sim 10,3$ ). Cet effet s'explique par le rapport surface/volume élevé du réacteur tubulaire, permettant une meilleure élimination de la chaleur dégagée lors de la polymérisation.

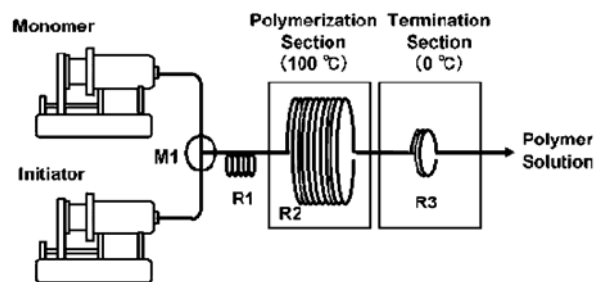


Figure 13. Microréacteur utilisé par Iwasaki et Yoshida. M : micromélangeur, R : réacteur tubulaire.

De nombreux travaux portent sur la polymérisation en émulsion dans des réacteurs tubulaires. Cependant, des difficultés peuvent apparaître dues à l'encrassement ou la démixtion au sein du microréacteur en raison de l'absence d'agitation dans ce dernier [56][57]. Okubo *et al.* [58] ont utilisé deux systèmes microfluidiques différents pour la polymérisation radicalaire du styrène : 1) la polymérisation en suspension utilisant des gouttelettes de monomère et 2) la polymérisation utilisant un écoulement segmenté.

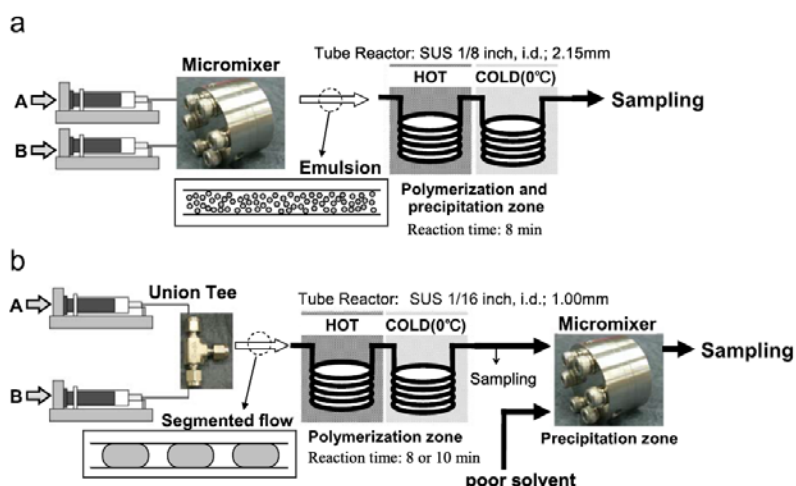


Figure 14. Montage expérimental utilisé par Okubo *et al.* a) Polymérisation en suspension, b) Polymérisation en l'écoulement segmenté.

Dans le premier système (cf. Figure 14a), l'émulsion est formée à travers un micromélangeur à multilamination. Ce dispositif microfluidique a été couplé à un tube métallique de 2,15 mm de diamètre interne et de 10 m de longueur. Ce tube correspond à la zone de réaction avec un temps de séjour moyen de 8 min. Ils ont montré que l'utilisation d'un micromélangeur pour former des gouttes de tailles contrôlées peut être une bonne méthode pour synthétiser des particules de polymères de petites tailles. Dans le cas du deuxième système (cf. Figure 14b), l'écoulement segmenté est obtenu à l'aide d'une jonction en T et la polymérisation est effectuée dans un tube de 1 mm de diamètre interne et de 55 m de longueur pour des temps de séjour moyens compris entre 8 et 10 min. Les auteurs ont montré que la polydispersité est réduite significativement avec l'approche segmentée ( $I_p$  de 2 dans un réacteur discontinu contre 1,53 dans le cas de la polymérisation segmentée).

Yadav *et al.* [59] ont combiné mélangeur statique et ultrason afin d'améliorer le processus de polymérisation en émulsion du styrène, amorcé par le persulfate de potassium. La réaction est mise en œuvre dans un tube en polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec un diamètre interne de 1 mm et de longueur variable pour un temps de séjour de 15 min. L'utilisation du tube en PTFE permet d'éviter le problème de colmatage. L'émulsion de monomère préparée préalablement et la solution aqueuse d'amorceur sont injectées séparément.

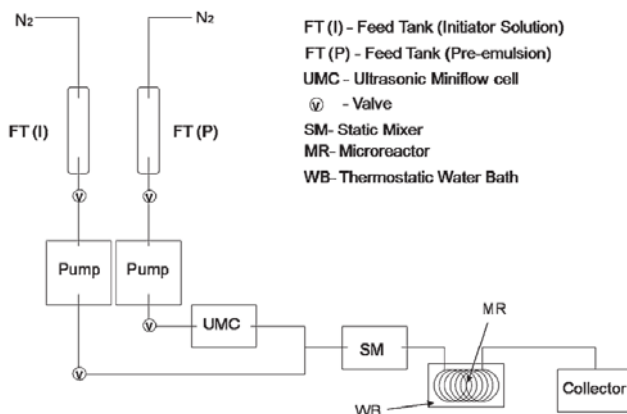


Figure 15. Montage du microréacteur utilisé par Yadav *et al.* [59].

Comme le montre la Figure 15, un système d'émulsification en continu à ultrason est utilisé pour former une émulsion stable à partir de la pré-émulsion contenue dans un réservoir. Ensuite, le mélange entre cette émulsion et la solution d'amorceur est effectuée à l'aide d'un mélangeur statique (Sulzer, SMX DN3). Pour obtenir des cinétiques et des chaînes polystyrènes similaires à ce qu'il est possible d'obtenir avec un réacteur discontinu modèle, les auteurs ont montré que ces deux dispositifs étaient nécessaires.

L'écoulement segmenté dans un dispositif millifluidique dédié à la chimie a également été utilisé par Lorber *et al.* [60]. Les auteurs ont utilisé des gouttes, générées à l'aide d'un système à co-écoulement, comme des microréacteurs discontinus indépendants s'écoulant dans un canal chauffé. La polymérisation radicalaire de l'AA a été effectuée au sein de chaque goutte, *i.e.* dans la phase aqueuse contenant le persulfate de sodium comme amorceur. Une huile fluorée a été utilisée comme phase continue porteuse, et a également servi de fluide

caloporteur. Le dispositif développé par les auteurs permet de modifier facilement différents paramètres de synthèse comme les concentrations, le pH et la température. De plus, la polymérisation a été suivie dans la ligne par microscopie confocale couplée à la spectrométrie de diffusion Raman en vue d'acquérir les données cinétiques de la réaction. Ils ont pu effectuer des polymérisations jusqu'à 90-100 % de conversion à des concentrations en AA comprises entre 10 et 40 % massique pour des températures de 65 à 90 °C. Ils ont ainsi obtenu des données cinétiques pour ces conditions expérimentales difficiles à contrôler dans un réacteur discontinu de plus grande échelle, et pour des temps de séjour compris entre 1 et 5 min, *i.e.* ne permettant pas de réaliser des prélèvements dans un réacteur discontinu.

### 4.3.2 Polymérisation radicalaire contrôlée

Suite aux différentes avancées dans le domaine de la chimie des polymères, les trois principaux mécanismes de polymérisation radicalaire contrôlée permettant de synthétiser des polymères à structures complexes ont été utilisés dans des dispositifs microfluidiques.

Wu *et al.* [61] ont effectué la synthèse du poly(méthacrylate de 2-hydroxypropyle) (PHPMA) par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) dans une puce en verre/résine. Les solutions du mélange monomère/catalyseur et d'amorceur dans un solvant eau/méthanol sont préparées et injectées séparément dans le microréacteur. Ils ont montré que la masse molaire du polymère peut effectivement être correctement contrôlée dans un tel dispositif et que la cinétique de réaction obtenue est en bon accord avec l'étude faite dans un réacteur classique. La masse molaire du polymère peut être contrôlée par les débits des fluides et le temps de réaction.

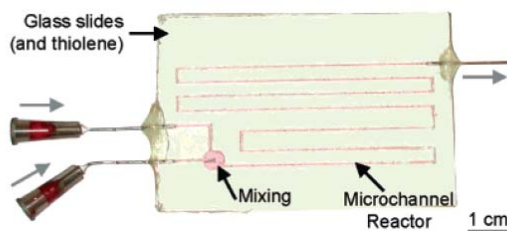


Figure 16. Microréacteur en verre/résine utilisé par Wu. *et al.*

Rosenfeld *et al.* [62] ont réalisé la synthèse du polystyrène ou du poly(acrylate de butyle) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP) dans un microréacteur. La polymérisation est effectuée dans un tube en acier inoxydable avec un diamètre interne de 900  $\mu\text{m}$  pour une longueur de 2,9 m et thermostaté à 140 °C. De faibles indices de polydispersité et un meilleur contrôle de la polymérisation sont observés par rapport aux échantillons obtenus en réacteur discontinu.

Plusieurs travaux rendent compte de la synthèse de polymères en utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée par le transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer, RAFT) dans des réacteurs tubulaires de section interne millimétrique, soit par mini-émulsion [63][64], soit en phase homogène liquide [65]. Dans tous les cas, les polymères obtenus possèdent des masses molaires et une

faible polydispersité (1,15 – 1,2) en accord avec ce qui est attendu, et ces résultats sont similaires à ceux obtenus en réacteur discontinu.

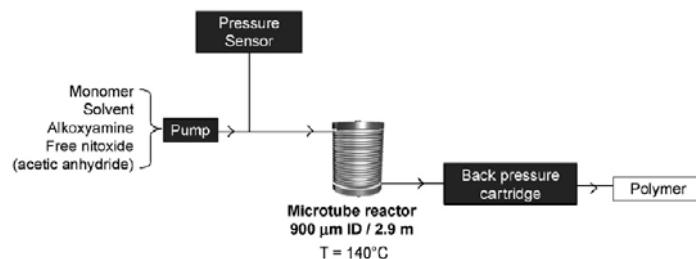


Figure 17. Microréacteur tubulaire en acier inoxydable utilisé par Rosenfld *et al.*

Dans cette partie, nous avons présenté les généralités concernant les dispositifs micro- et millifluidiques, ainsi que leurs avantages dans le cadre de l'intensification à l'échelle du laboratoire. Le point clef tient dans la miniaturisation, et par voie de conséquence dans le rapport surface/volume élevé qui permet le bon contrôle des transferts de chaleur et de masse au sein des microréacteurs. Les techniques de génération de gouttes en canal microfluidique, ainsi que les aspects hydrodynamiques fondamentaux, sont également détaillés. Enfin, à travers les différents travaux cités qui portent sur l'utilisation de ces microréacteurs pour l'étude de la polymérisation radicalaire, nous pouvons remarquer que c'est une technologie mature ayant de nombreux atouts dont le meilleur contrôle du processus de polymérisation et le couplage avec des systèmes d'analyse dans la ligne par rapport aux techniques classiques. Néanmoins, les conditions d'utilisation de ces microréacteurs dans des conditions plus sévères en termes de pression et de température, *i.e.* dans des conditions où le fluide est supercritique, restent modérées à cause de difficultés technologiques d'une part, et dans la connaissance des écoulements diphasiques liquide/supercritique d'autre part.

## 5 Microréacteur sous conditions supercritiques

Classiquement, les expériences dans les conditions supercritiques sont effectuées dans des autoclaves ou des réacteurs de grande taille comparés aux dimensions des dispositifs microfluidiques. Cependant, les faibles viscosités, les diffusivités élevées et les bonnes capacités de transfert de chaleur et de masse des FSC sont particulièrement intéressantes pour la réalisation d'expériences dans des réacteurs en continu.

### 5.1 Avantages de la microfluidique supercritique

La microfluidique supercritique est une appellation née de la combinaison de l'outil microfluidique avec l'utilisation d'écoulement de FSC. Cette combinaison permet de bénéficier des avantages propres aux FSC mentionnés précédemment dans ce manuscrit avec ceux de la microfluidique tels que la versatilité de la microfabrication en termes de géométrie de canaux, la transparence permettant l'accès optique au milieu réactionnel, la diminution des risques chimiques ou thermiques, le contrôle des transferts ainsi que le rapport surface/volume élevé. La combinaison de ces avantages permet donc de conférer au microréacteur supercritique, trois propriétés très intéressantes du point de vue du procédé : 1) le nombre de Reynolds modulable sur une gamme étendue, *i.e.* d'écoulements laminaire à

turbulent ; 2) le mélange rapide au sein du FSC et 3) la perte de charge faible le long du canal microfluidique. De plus, selon la conception des dispositifs, ils peuvent permettre l'intégration de techniques analytiques pour des mesures *in-situ*. Les principaux avantages de la microfluidique supercritique selon Marre *et al.*, sont résumés dans la Figure 18 :

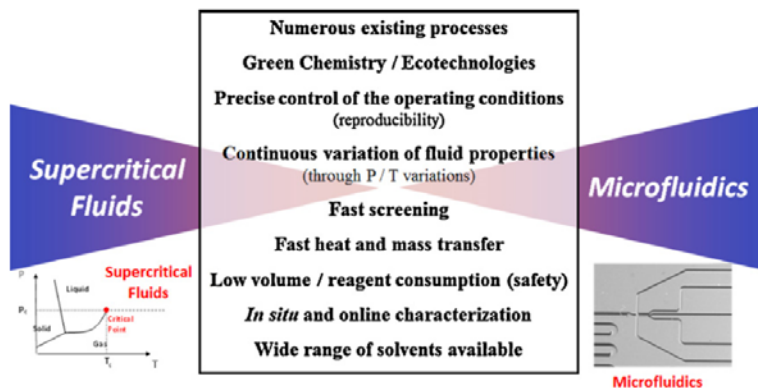


Figure 18. Principaux avantages du microréacteur supercritique [66].

Cependant, le principal défi concernant la mise en œuvre des FSC dans les systèmes microfluidiques est de concevoir des microréacteurs capables de travailler en sécurité dans des conditions plus sévères de pression, température, compatibilité chimique, etc. que ceux généralement fabriqués par lithographie douce. Deux types de microréacteurs peuvent répondre à ces contraintes : les microréacteurs tubulaires d'une part, et ceux conçus sous forme de puce microfluidique d'autre part. Tous deux ont besoin de connectiques adaptées. Il faut noter que ces microréacteurs peuvent être utilisés non seulement pour mettre en œuvre les conditions nécessaires à l'utilisation de FSC, mais également pour l'intensification de réaction à hautes températures et/ou pressions, ou encore celles sous des concentrations très élevées en réactifs. Hessel *et al.* [67] ont condensé les travaux existants portant sur l'intensification de réaction en utilisant le microréacteur.

## 5.2 Microréacteur supercritique en capillaire

Les capillaires en acier inoxydable ou en silice fondue sont utilisés dès le début du développement des réacteurs à petite échelle. Il existe des gammes commerciales très étendues de diamètres internes (notés ID pour Inner Diameter) pour différents diamètres externes (notés OD pour Outer Diameter), avec leurs connectiques. Ils sont simples à mettre en œuvre, bon marché et permettent de réaliser rapidement des expériences en continu à haute pression. Par exemple, l'acier inoxydable a été utilisé dans de nombreux travaux faisant intervenir des réactions chimiques, telles que les polymérisations présentées dans la partie précédente. Cependant, si l'acier est bien sûr plus résistant à la pression que les capillaires de silices fondues, ces derniers peuvent être utilisés jusqu'à 350 °C et 25 MPa et surtout sont transparents permettant ainsi de ne pas réaliser d'expérience à l'aveugle. Marre *et al.* [68] ont ainsi utilisé des capillaires de silice fondue pour étudier l'écoulement segmenté eau liquide/scCO<sub>2</sub> (cf. Figure 19). Ils ont établi un diagramme de transition de l'écoulement de gouttes vers un écoulement sous forme de jet en fonction des débits d'eau et de scCO<sub>2</sub>. Ils ont également mis en évidence la propriété particulière des FSC à moduler leur propriété en

fonction de la pression. Ainsi, en jouant uniquement sur la pression, la transition observée sur ce diagramme peut être déplacée, sans intervenir sur les débits.

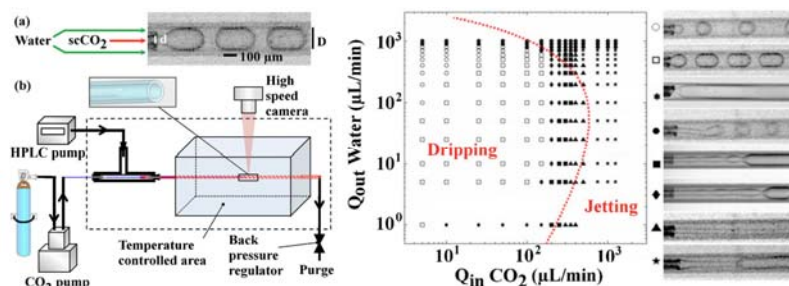


Figure 19. Diagramme de transition jet-gouttes pour le système  $\text{scCO}_2$  / eau [68].

Par ailleurs, Luther *et al.* [69] ont réalisé un montage microfluidique en utilisant un capillaire en silice dont l'accès optique et la résistance à haute pression permettent de visualiser le système multiphasique (cf. Figure 20). Ils ont montré la possibilité d'étudier le procédé d'extraction d'émulsions par les fluides supercritiques (Supercritical Fluid Emulsion Extraction, SFEE). Après ce travail, ce même groupe de recherche a étudié le transfert de masse dans un système ternaire de huile/eau/ $\text{CO}_2$  sous haute pression [70].

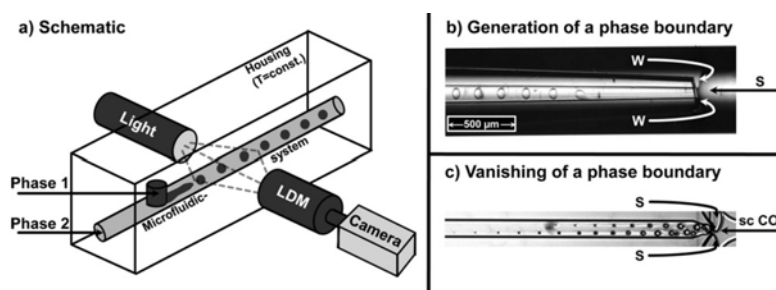


Figure 20. Microréacteur pour l'étude du procédé SFEE [69].

### 5.3 Microréacteur supercritique sur puce

Les microréacteurs sur puce à base de métal possèdent certains avantages comme une bonne résistance thermique et une bonne compatibilité chimique. Ils sont fabriqués généralement par électroformage, électroérosion, ou par ablation laser. Cependant, ces techniques actuelles ne permettent pas d'avoir des canaux de taille inférieure à  $50 \mu\text{m}$ . De plus, il est difficile de coupler des méthodes analytiques *in-situ* avec ces microréacteurs où aucune zone n'est disponible pour visualiser l'écoulement.

En revanche, les microréacteurs en verre/verre peuvent répondre à cet inconvénient, ils sont généralement fabriqués par gravure à l'acide fluorhydrique ou sablage sur des verres borosilicates ou sodocalciques suivi d'un collage thermique des deux lames de verre. Cependant, les verres ont une faible conductivité thermique et peuvent être inappropriés pour des applications nécessitant un bon transfert de chaleur. Néanmoins, Benito-Lopez *et al.* [71] ont utilisé ce genre de dispositif pour étudier la réaction d'estérification de l'anhydride phtalique en présence de méthanol à faible pression (environ 1 MPa) et à haute pression



(entre 9 et 10 MPa). Ils ont montré que la combinaison du microréacteur et des conditions de haute pression permettent d'améliorer significativement la vitesse de réaction par rapport aux conditions classiques. Le dernier type de microréacteur sur puce est celui fabriqué en silicium/pyrex. Les canaux sont obtenus par gravure humide. Les lames de silicium et de pyrex sont fixées par collage anodique. En comparant avec le microréacteur en verre/verre, le microréacteur en silicium/pyrex possède de bonnes propriétés thermiques, tout en conservant un accès optique sur une face. Nora *et al.* [72] ont réalisé un écoulement segmenté de la phase aqueuse dans la phase scCO<sub>2</sub> dans ce genre de dispositif afin d'étudier l'extraction de la vanilline dans des conditions supercritiques.

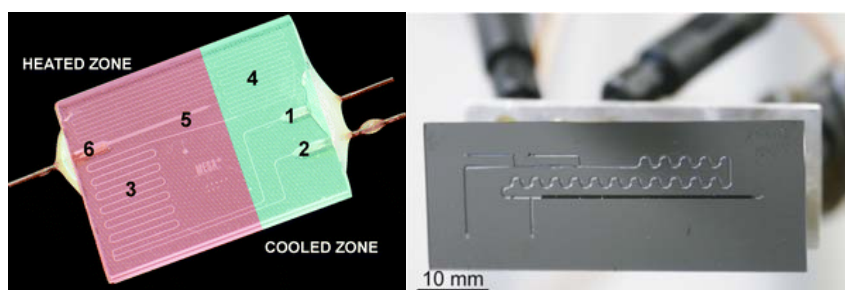


Figure 21. a) Microréacteur en verre/verre [71], b) Microréacteur en silicium/pyrex [73].

Un bref résumé des conditions d'utilisations des microréacteurs sur puce est présenté ici afin de faciliter le choix du matériau en fonction des conditions expérimentales [74].

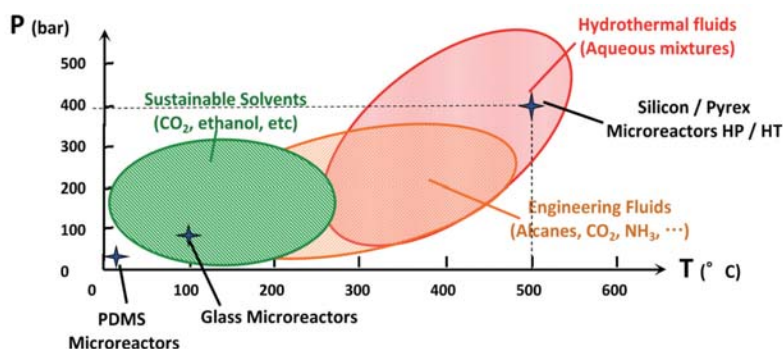


Figure 22. Les conditions opératoires de différents microréacteurs sur puce [74].

## 6 Conclusion et justification du travail de thèse

Dans ce premier chapitre les notions de base concernant les trois éléments clés de ce travail de thèse ont été présentées à savoir les FSC, la polymérisation radicalaire dans ce milieu et la microfluidique comme outil d'intensification et d'acquisition de données à l'échelle du laboratoire. De façon générale, nous pouvons constater que de nombreux travaux mentionnent chacun de ces éléments, mais relativement peu de travaux évoquent les trois simultanément.

L'utilisation de FSC semble une solution encore en émergence pour obtenir des procédés plus propres et durables. Pourtant, comme nous l'avons montré leurs avantages sont importants. De plus, les avantages apportés par la diminution d'échelle du réacteur, ainsi que du passage du réacteur discontinu au continu, sont également des leviers pour caractériser et synthétiser des systèmes chimiques dans des conditions contrôlées et maîtrisées. Néanmoins, il apparaît que le nombre de travaux portant sur l'utilisation conjointe de microréacteurs dans des conditions supercritiques est relativement faible en comparaison du nombre important de publications utilisant des verreries de laboratoire conventionnelles. Cela peut s'expliquer par la nécessité d'utiliser des systèmes spécifiques, parfois onéreux, et du choix des matériaux pour la fabrication du dispositif dont peut dépendre l'utilisation souhaitée. A notre connaissance, il n'y a pas encore eu d'étude portant sur la polymérisation par précipitation en milieu  $\text{scCO}_2$  utilisant un dispositif en continu de type microfluidique supercritique.

L'objectif de cette thèse est de concevoir un tel dispositif microfluidique afin de mettre en œuvre de façon continue la polymérisation par précipitation d'un monomère polaire comme l'AA. Ce dispositif doit non seulement être adapté aux conditions supercritiques (haute pression et haute température) mais aussi être approprié à la polymérisation hétérogène (absence de colmatage dans le microréacteur). De plus, il doit permettre de générer un écoulement diphasique stable d'eau dans le  $\text{scCO}_2$  et de le visualiser. Ainsi, ce travail de thèse doit répondre à des questions précises aussi bien technologiques que scientifiques : Comment mettre en œuvre et analyser un écoulement diphasique liquide/FSC au sein duquel se produit une réaction de polymérisation radicalaire ? Quelle est la nature et le lieu de la réaction de polymérisation radicalaire dans ce milieu diphasique ? Est-ce que la réaction est plus ou moins rapide que la répartition et la mise à l'équilibre des espèces réactives entre les deux phases ? Quels sont les caractéristiques des chaînes polymères synthétisées dans ces conditions ?

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons tout d'abord présenter la caractérisation thermodynamique du milieu réactionnel diphasique mis en œuvre durant la polymérisation. Ensuite, le développement de l'outil expérimental sera détaillé dans le chapitre 3. Enfin, la réalisation des réactions de polymérisation en milieu  $\text{scCO}_2$  et les résultats obtenus seront discutés dans le chapitre 4 avant de conclure et d'ouvrir des perspectives sur la base de nos premiers résultats expérimentaux.

## **Références bibliographiques**

- [1] B. Berche, M. Henkel, R. Kenna, Critical phenomena: 150 years since Cagniard de la Tour, (2009).
- [2] J. Rowlinson, P. Freeman, Lower critical solution points in hydrocarbon mixtures, Pure Appl. Chem. (1961) 329–334.
- [3] B. Calvignac, Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu  $\text{CO}_2$  supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées, 2009.

- [4] <http://www.hindawi.com/>
- [5] M. Itakura, K. Sato, M.A. Lusenкова, S. Matsuyama, K. Shimada, T. Saito, et al., Molecular weight dependency of refractive index increment of polystyrene determined by uniform oligomers, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1101–1106.
- [6] H.A. A. Ahvenainen, K. Sarantila, *Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes*, 2005.
- [7] R. Noyori, Pursuing practical elegance in chemical synthesis., *Chem. Commun. (Camb)*. (2005) 1807–1811.
- [8] M.F. Kemmere, T. Meyer, *Supercritical carbon dioxide in polymer reaction engineering*, 2005.
- [9] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *J. Supercrit. Fluids*. 43 (2007) 150–180.
- [10] M. Modell, United States Patent 4338199, 1982.
- [11] T.M. Hayward, I.M. Svishchev, R.C. Makhija, Stainless steel flow reactor for supercritical water oxidation: corrosion tests, *J. Supercrit. Fluids*. 27 (2003) 275–281.
- [12] M.M.R. De Melo, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology, *J. Supercrit. Fluids*. 92 (2014) 115–176.
- [13] E. Reverchon, I. De Marco, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *J. Supercrit. Fluids*. 38 (2006) 146–166.
- [14] G. Guiochon, A. Tarafder, Fundamental challenges and opportunities for preparative supercritical fluid chromatography., *J. Chromatogr. A*. 1218 (2011) 1037–114.
- [15] A.-C. Aycaguer, M. Lev-On, A.M. Winer, Reducing Carbon Dioxide Emissions with Enhanced Oil Recovery Projects: A Life Cycle Assessment Approach, *Energy & Fuels*. 15 (2001) 303–308.
- [16] S. Yeo, E. Kiran, Formation of polymer particles with supercritical fluids: a review, *J. Supercrit. Fluids*. 34 (2005) 287–308.
- [17] J.L. Kendall, D. a. Canelas, J.L. Young, J.M. DeSimone, Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide., *Chem. Rev.* 99 (1999) 543–564.
- [18] A.I. Cooper, Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 207–234.
- [19] D. Tomasko, H. Li, D. Liu, A review of CO<sub>2</sub> applications in the processing of polymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6431–6456.

- [20] L. Du, J.Y. Kelly, G.W. Roberts, J.M. DeSimone, Fluoropolymer synthesis in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 47 (2009) 447–457.
- [21] J.M. Desimone, Z. Guan, C.S. Elsbernd, Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide., *Science*. 257 (1992) 945–947.
- [22] S. Beuermann, M. Buback, Homogeneous free-radical polymerization of styrene in supercritical CO<sub>2</sub>, *Macromol. Rapid Commun*. 20 (1999) 26–32.
- [23] J. DeSimone, E. Maury, Y. Menceloglu, Dispersion polymerizations in supercritical carbon dioxide, *Science*. 265 (1994) 356–359.
- [24] K. Consan, R. Smith, Observations on the solubility of surfactants and related molecules in carbon dioxide at 50 C, *J. Supercrit. Fluids*. 3 (1990) 51–65.
- [25] J. Eastoe, A. Downer, A. Paul, Fluoro-surfactants at air/water and water/CO<sub>2</sub> interfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2 (2000) 5235–5242.
- [26] H. Woods, M. Silva, Materials processing in supercritical carbon dioxide: surfactants, polymers and biomaterials, *J. Mater. Chem*. 14 (2004) 1663–1678.
- [27] D. Bratton, M. Brown, S.M. Howdle, Suspension Polymerization of L-Lactide in Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of a Triblock Copolymer Stabilizer, *Macromolecules*. 36 (2003) 5908–5911.
- [28] Y. a. Hussain, T. Liu, G.W. Roberts, Synthesis of Cross-Linked, Partially Neutralized Poly(Acrylic Acid) by Suspension Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res*. 51 (2012) 11401–11408.
- [29] F. Adamsky, E. Beckman, Inverse emulsion polymerization of acrylamide in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*. 27 (1994) 312–314.
- [30] T. Carson, J. Lizotte, J.M. Desimone, Dispersion polymerization of 1-vinyl-2-pyrrolidone in supercritical carbon dioxide, *Biotechnol. Bioeng*. 33 (2000) 1917–1920.
- [31] A. Galia, A. Giaconia, V. Iaia, G. Filardo, Synthesis of hydrophilic polymers in supercritical carbon dioxide in the presence of a siloxane-based macromonomer surfactant: Heterogeneous polymerization of 1-vinyl-2 pyrrolidone, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*. 42 (2004) 173–185.
- [32] N. a. Birkin, O.J. Wildig, S.M. Howdle, Effects of poly(vinyl pivalate)-based stabiliser architecture on CO<sub>2</sub>-solubility and stabilising ability in dispersion polymerisation of N-vinyl pyrrolidone, *Polym. Chem*. 4 (2013) 3791.
- [33] T. J. Romack, E.E. Maury, J.M. DeSimone, Precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*. 28 (1995) 912–915.
- [34] Q. Xu, B. Han, H. Yan, Effect of cosolvents on the precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 1369–1373.

- [35] T. Liu, J.M. DeSimone, G.W. Roberts, Kinetics of the precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide: The locus of polymerization, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 3129–3139.
- [36] P.A. Charpentier, Continuous polymerization in supercritical carbon dioxide: chain-growth precipitation polymerizations, *Macromolecules.* 32 (1999) 5973–5975.
- [37] T. Liu, J.M. DeSimone, G.W. Roberts, Continuous precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide: The polymerization rate and the polymer molecular weight, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43 (2005) 2546–2555.
- [38] J. Jovanovic, *Liquid-liquid Microreactors for Phase Transfer Catalysis*, 2011.
- [39] F. Bally, C. a. Serra, V. Hessel, G. Hadziioannou, Homogeneous Polymerization: Benefits Brought by Microprocess Technologies to the Synthesis and Production of Polymers, *Macromol. React. Eng.* 4 (2010) 543–561.
- [40] M. Mendorf, H. Nachtrodt, A. Mescher, A. Ghaini, D.W. Agar, Design and Control Techniques for the Numbering-up of Capillary Microreactors with Uniform Multiphase Flow Distribution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10908–10916.
- [41] T. Iwasaki, N. Kawano, J. Yoshida, Radical polymerization using microflow system: numbering-up of microreactors and continuous operation, *Org. Process Res. Dev.* 10 (2006) 1126–1131.
- [42] M.N. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Gas–liquid and liquid–liquid mass transfer in microstructured reactors, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 3876–3897.
- [43] T. Thorsen, R.W. Roberts, F.H. Arnold, S.R. Quake, Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 4163–4166.
- [44] J.K. Nunes, S.S.H. Tsai, J. Wan, H.A. Stone, Dripping and jetting in microfluidic multiphase flows applied to particle and fiber synthesis., *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013).
- [45] P. Garstecki, M.J. Fuerstman, H. a Stone, G.M. Whitesides, Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction-scaling and mechanism of break-up., *Lab Chip.* 6 (2006) 437–46.
- [46] P. Guillot, A. Colin, Stability of parallel flows in a microchannel after a T junction, *Phys. Rev. E.* 72 (2005) 066301.
- [47] S.L. Anna, N. Bontoux, H. a. Stone, Formation of dispersions using “flow focusing” in microchannels, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 364.
- [48] C. Cramer, P. Fischer, E.J. Windhab, Drop formation in a co-flowing ambient fluid, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3045–3058.
- [49] A. Utada, A. Fernandez-Nieves, J. Gordillo, D. Weitz, Absolute Instability of a Liquid Jet in a Coflowing Stream, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 1–4.

- [50] M. Bouquey, C. Serra, N. Berton, L. Prat, G. Hadziioannou, Microfluidic synthesis and assembly of reactive polymer beads to form new structured polymer materials, *Chem. Eng. J.* 135 (2008) S93–S98.
- [51] C. Serra, N. Berton, M. Bouquey, L. Prat, G. Hadziioannou, A predictive approach of the influence of the operating parameters on the size of polymer particles synthesized in a simplified microfluidic system., *Langmuir.* 23 (2007) 7745–50.
- [52] J.H. Xu, S.W. Li, J. Tan, Y.J. Wang, G.S. Luo, Controllable preparation of monodisperse O/W and W/O emulsions in the same microfluidic device., *Langmuir.* 22 (2006) 7943–6.
- [53] D. Wilms, J. Klos, H. Frey, Microstructured Reactors for Polymer Synthesis: A Renaissance of Continuous Flow Processes for Tailor-Made Macromolecules?, *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008) 343–356.
- [54] T. Iwasaki, J. Yoshida, Free radical polymerization in microreactors. Significant improvement in molecular weight distribution control, *Macromolecules.* 38 (2005) 1159–1163.
- [55] R.M. JOSHI, Heats of Polymeric Reactions. Part I . Construction New Monomers, *J. Polym. Sci.* 56 (1962) 313–338.
- [56] D.A. Paquet, W.H. Ray, Tubular Reactors for Emulsion Polymerization : I. Experimental Investigation, *AIChE J.* 40 (1994) 73–87.
- [57] K. Ouzineb, C. Graillat, T. McKenna, Continuous tubular reactors for latex production: conventional emulsion and miniemulsion polymerizations, *JJournal Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 2195–2207.
- [58] Y. Okubo, T. Maki, F. Nakanishi, T. Hayashi, K. Mae, Precise control of polymer particle properties using droplets in the microchannel, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 386–391.
- [59] A.K. Yadav, J.C. de la Cal, M.J. Barandiaran, Feasibility of Tubular Microreactors for Emulsion Polymerization, *Macromol. React. Eng.* 5 (2011) 69–77.
- [60] N. Lorber, B. Pavageau, E. Mignard, Droplet-Based Millifluidics as a New Miniaturized Tool to Investigate Polymerization Reactions, *Macromolecules.* 43 (2010) 5524–5529.
- [61] T. Wu, Y. Mei, J.T. Cabral, C. Xu, K.L. Beers, A new synthetic method for controlled polymerization using a microfluidic system., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9880–9881.
- [62] C. Rosenfeld, C. Serra, C. Brochon, G. Hadziioannou, High-temperature nitroxide-mediated radical polymerization in a continuous microtube reactor: Towards a better control of the polymerization reaction, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5245–5250.

- [63] J.P. Russum, C.W. Jones, F.J. Schork, Continuous Living Polymerization in Miniemulsion Using Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) in a Tubular Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2484–2493.
- [64] F.J. Schork, J. Guo, Continuous Miniemulsion Polymerization, *Macromol. React. Eng.* 2 (2008) 287–303.
- [65] C. Hornung, Controlled RAFT polymerization in a continuous flow microreactor, *Org. Process Res. Dev.* 15 (2011) 593–601.
- [66] S. Marre, Y. Roig, C. Aymonier, Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science, *J. Supercrit. Fluids.* 66 (2012) 251–264.
- [67] V. Hessel, D. Kralisch, N. Kockmann, T. Noël, Q. Wang, Novel process windows for enabling, accelerating, and uplifting flow chemistry., *ChemSusChem.* 6 (2013) 746–789.
- [68] S. Marre, C. Aymonier, P. Subra, E. Mignard, Dripping to jetting transitions observed from supercritical fluid in liquid microflows, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 134105.
- [69] S.K. Luther, A. Braeuer, High-pressure microfluidics for the investigation into multi-phase systems using the supercritical fluid extraction of emulsions (SFEE), *J. Supercrit. Fluids.* 65 (2012) 78–86.
- [70] S. Luther, J. Schuster, A. Leipertz, A. Braeuer, Microfluidic investigation into mass transfer in compressible multi-phase systems composed of oil, water and carbon dioxide at elevated pressure, *J. Supercrit. Fluids.* 84 (2013) 121–131.
- [71] F. Benito-Lopez, R.M. Tiggelaar, K. Salbut, J. Huskens, R.J.M. Egberink, D.N. Reinhoudt, et al., Substantial rate enhancements of the esterification reaction of phthalic anhydride with methanol at high pressure and using supercritical CO<sub>2</sub> as a co-solvent in a glass microreactor, *Lab Chip.* 7 (2007) 1345–1351.
- [72] N. Assmann, S. Kaiser, P.R. Von Rohr, Supercritical extraction of vanillin in a microfluidic device, *J. Supercrit. Fluids.* 67 (2012) 149–154.
- [73] F. Trachsel, B. Tidona, S. Desportes, P. Rudolf von Rohr, Solid catalyzed hydrogenation in a Si/glass microreactor using supercritical CO<sub>2</sub> as the reaction solvent, *J. Supercrit. Fluids.* 48 (2009) 146–153.
- [74] N. Liu, Microfluidique supercritique pour la compréhension des systèmes CO<sub>2</sub>/eau sous pression et en température: Application à la gestion durable de la filière CO<sub>2</sub>, 2013.

## **Chapitre 2**

# **Caractérisation du milieu réactionnel**





<b>CHAPITRE 2 CARACTERISATION DU MILIEU REACTIONNEL</b>	<b>57</b>
<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>61</b>
<b>2. ETUDE THERMODYNAMIQUE DU MILIEU REACTIONNEL</b>	<b>61</b>
2.1. ETUDE DU SYSTEME BINAIRE AA/CO <sub>2</sub> : RESULTATS ET DISCUSSIONS	63
2.1.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange binaire	64
2.1.2. Solubilité de l'AA dans le CO <sub>2</sub>	65
2.1.3. Diagramme de phases du milieu binaire AA/CO <sub>2</sub>	67
2.2. ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE AA/H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	68
2.2.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange ternaire	68
2.2.2. Solubilité de l'AA et de l'eau dans le CO <sub>2</sub>	69
2.3. ETUDE DU SYSTEME QUATERNAIRE AA/H <sub>2</sub> O/ETOH/CO <sub>2</sub>	70
2.3.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange quaternaire	70
2.3.2. Solubilité mutuelle de AA/H <sub>2</sub> O/EtOH/CO <sub>2</sub>	72
2.4. CONCLUSION PARTIELLE	74
<b>3. ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'AMORCEUR</b>	<b>75</b>
3.1. SPECTRES D'ABSORPTION UV	77
3.2. DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DECOMPOSITION THERMIQUE	78
3.3. RESULTATS ET DISCUSSION	79
3.4. CONCLUSION PARTIELLE	81
<b>4. CONCLUSION</b>	<b>81</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>82</b>



## 1. Introduction

L'objectif de cette thèse est de réaliser la polymérisation de l'AA dans un système composé de deux phases : une première dite dispersée, composée d'une solution aqueuse du monomère, et une deuxième dite continue, composée du milieu supercritique constitué du CO<sub>2</sub>, de l'éthanol (co-solvant, noté EtOH) et de l'amorceur azobisisobutyronitrile (AIBN).

Avant de procéder aux réactions de polymérisation, la complexité de ce système diphasique sensible à la pression et la température, où monomère et amorceur sont répartis dans des phases distinctes, nous oblige à caractériser les phénomènes de transferts entre ces deux phases : aussi, dans la première partie de ce chapitre nous allons déterminer comment et en quelle proportion ces différents constituants vont se répartir à l'équilibre thermodynamique entre la phase aqueuse liquide et celle supercritique.

La réaction de décomposition thermique de l'amorceur est une étape cruciale en chimie des polymères, car elle influence significativement la cinétique de polymérisation radicalaire. Dans notre cas, l'amorceur étant solubilisé dans un mélange de CO<sub>2</sub> et d'éthanol, à des pressions et températures élevées, nous devons donc déterminer le coefficient de décomposition thermique de l'amorceur,  $k_d$ , et déterminer les principaux facteurs qui peuvent l'affecter. Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons donc quantifié la vitesse de décomposition thermique de l'AIBN en utilisant la spectroscopie UV-Vis à 340 nm pour suivre l'évolution de la transition électronique moléculaire  $n - \pi^*$  dans ce milieu réactionnel particulier.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le Dr Thierry TASSAING (Institut des Sciences Moléculaires).

## 2. Etude thermodynamique du milieu réactionnel

De nombreux travaux faisant référence à l'étude thermodynamique de mélange à plusieurs phases peuvent être mentionnés, mais nous allons nous attarder sur les études les plus significatives dans le domaine en commençant par les travaux de Pohler *et al.* [1]. Ces auteurs ont mesuré les masses volumiques de mélanges EtOH/CO<sub>2</sub> selon différentes conditions. Ainsi, les masses volumiques de ce mélange à différents pourcentages massiques du CO<sub>2</sub> à 75 °C et environ 15 MPa sont présentées dans le Tableau 1 :

Tableau 1. Masses volumiques du système binaire (CO<sub>2</sub> + EtOH) à 75 °C et 15 MPa.

	w(CO <sub>2</sub> ) 90 %	w(CO <sub>2</sub> ) 80 %	w(CO <sub>2</sub> ) 70 %
$\rho$ (g.mL <sup>-1</sup> )	0,6113	0,6669	0,7552

Par ailleurs, le système ternaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{CO}_2$  a été étudié par différents groupes dans le but d'améliorer l'extraction de l'éthanol présent dans une phase aqueuse par l'utilisation du  $\text{scCO}_2$  [2][3]. Toutefois, cette extraction par le  $\text{scCO}_2$  peut s'avérer délicate à réaliser pour une température proche de la température critique ( $31,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) où l'affinité entre l'éthanol et l'eau est plus importante que celle du  $\text{CO}_2$  avec l'éthanol. Une des stratégies pour améliorer l'extraction est donc d'ajouter un co-solvant (modificateur ou entraîneur), tel que le glycérol ou d'autres alcools permettant une modification de l'affinité de l'éthanol avec l'eau et ainsi une amélioration du transfert vers la phase  $\text{CO}_2$ . Plusieurs travaux relatifs à ce genre de système quaternaire ont ainsi été réalisés [4].

Enfin, les diagrammes de phase du système AA/ $\text{CO}_2$ , établis à différentes températures ( $45, 65, 85, 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) ont été publiés dans les travaux de M.W. Herbert [5] et Byun *et al.* [6]. A notre connaissance, il n'existe pas d'autre publication concernant des systèmes plus complexes incluant l'AA, l'EtOH et le  $\text{CO}_2$ , en présence ou non d'eau. Nous allons donc compléter ces travaux pour étudier plus précisément le partage des différents constituants à l'équilibre thermodynamique dans de tels mélanges.

Afin d'obtenir ces données complémentaires, nous nous appuierons sur des techniques de mesure *in-situ* par spectroscopie infrarouge. Ces techniques ont été utilisées dans de nombreux travaux, *e.g.* dans l'étude de l'équilibre de phases afin de déterminer le gonflement et la dissolution du  $\text{CO}_2$  dans différents liquides [7][8] ou dans des polymères [9][10][11]. Kazarian *et al.* ont également utilisé cette technique spectroscopique dans l'étude des interactions intermoléculaires entre des polymères et le  $\text{CO}_2$  [12]. Les cinétiques d'imprégnation ou d'extraction de polymères par des fluides supercritiques (FSC) peuvent également être déterminées grâce à cette méthode [13].

La caractérisation du milieu supercritique par la spectroscopie infrarouge *in-situ* exige d'utiliser des cellules hautes pressions spécifiques. Les revues de Buback [14] et Kazarian [15] sont consacrées à l'utilisation de ces cellules à haute pression pour l'enregistrement des spectres IR. La cellule la plus simple est une cellule à transmission avec des chemins optiques compris environ  $0,5\text{ mm}$  et plusieurs centimètres. Buback *et al.* [16] ont montré que le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  du  $\text{CO}_2$  est indépendant de sa densité en utilisant ce genre de cellule et que la spectroscopie IR permet de déterminer la concentration de chaque composé dans la phase  $\text{CO}_2$  avec une erreur de mesure inférieure à  $10\%$ . Dans notre cas, nous avons utilisé ce type de cellule couplé à un spectromètre FTIR (Fourier Transform InfraRed) afin d'effectuer des mesures de la phase riche en  $\text{CO}_2$ , désignée comme la phase supercritique (cf. Figure 1).

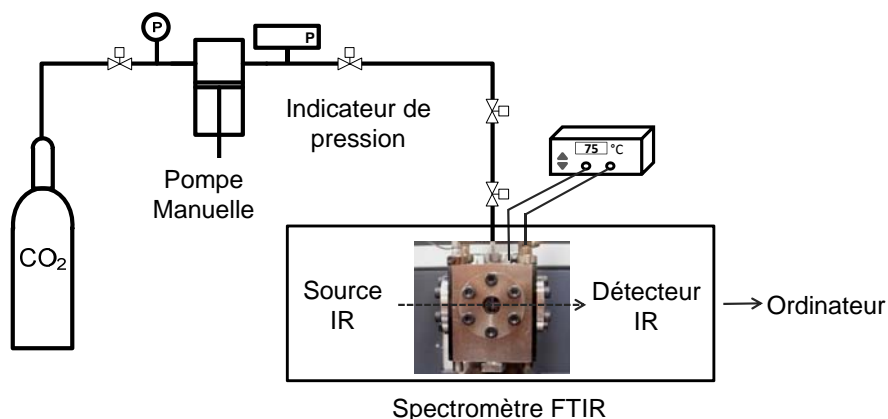


Figure 1. Montage haute pression avec une cellule à transmission couplée à un spectromètre FTIR.

En revanche, il est difficile d'effectuer des mesures de la phase liquide dans une cellule à transmission car le chemin optique doit être très court (environ  $10\text{ }\mu\text{m}$ ), ce qui entraîne un long temps d'équilibre à cause des effets capillaires entre les fenêtres. C'est pourquoi le couplage d'un montage ATR (Attenuated Total Reflection) haute pression avec un spectromètre FTIR est réalisé pour nos mesures (cf. Figure 2). Cette méthode a déjà été utilisée dans des travaux précédents : Flichy *et al.* [9] ainsi que Pasquali *et al.* [17] ont étudié la dissolution et le gonflement du  $\text{CO}_2$  dans le poly(diméthylsiloxane) et le poly(éthylène glycol), respectivement. Andanson *et al.* [18] se sont intéressés, quant à eux, à la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans un liquide ionique ([bmim][PF<sub>6</sub>]) à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à différentes pressions. Novitskiy *et al.* [19] ont également utilisé ce genre d'approche pour étudier la transition de phase de différents liquides (EtOH, MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ) à haute pression et haute température.

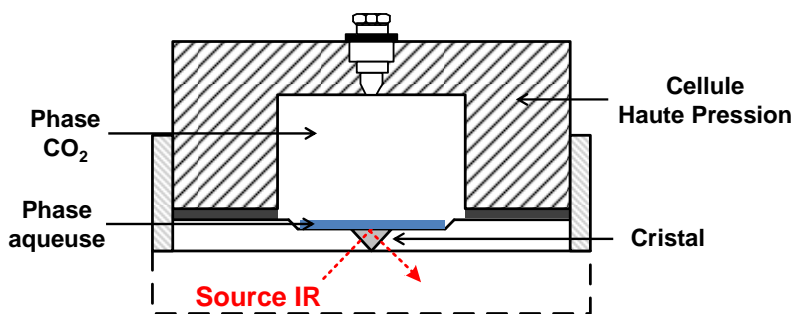


Figure 2. Cellule haute pression pour le montage ATR.

Les techniques expérimentales mises en œuvre pour la caractérisation des différents mélanges incluant l'AA, l'éthanol, le  $\text{CO}_2$  et l'eau à des pressions et températures contrôlées sont décrites dans l'annexe I. Les systèmes binaires AA/ $\text{CO}_2$  puis ternaires AA/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CO}_2$  sont d'abord introduits avant de présenter l'étude du mélange ternaire en présence d'éthanol.

### 2.1. Etude du système binaire AA/ $\text{CO}_2$ : résultats et discussions

L'objectif de cette partie est de mesurer la solubilité de l'AA dans la phase supercritique et la concentration en  $\text{CO}_2$  et en AA dans la phase liquide afin d'établir un diagramme de phases du système binaire AA/ $\text{CO}_2$  à deux températures différentes ( $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dans chaque cas,

la cellule est préalablement remplie d'une quantité désirée d'AA. Ensuite, le CO<sub>2</sub> est chargé afin d'atteindre les différentes pressions. Enfin, les spectres d'absorption infrarouge des mélanges à l'équilibre thermodynamique du milieu sont enregistrés dans une gamme de pression comprise entre 1,5 et 18 MPa pour chacune des deux phases. A l'aide de l'intensité du pic caractéristique d'AA et de CO<sub>2</sub>, les concentrations en AA et en CO<sub>2</sub> dans chacune des phases en fonction de la pression peuvent être déterminées en utilisant la loi de Beer-Lambert (cf. annexe I). Les résultats obtenus sont présentés dans les parties suivantes.

### 2.1.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange binaire

Phase supercritique : la Figure 3 montre l'évolution des spectres d'absorption infrarouge obtenus dans la phase supercritique lorsque la pression augmente. D'une manière générale et ainsi qu'il est attendu, les intensités de toutes ces bandes augmentent avec la pression en CO<sub>2</sub>, indiquant l'augmentation de la densité du CO<sub>2</sub> mais aussi l'augmentation de la solubilité de l'AA dans la phase supercritique.

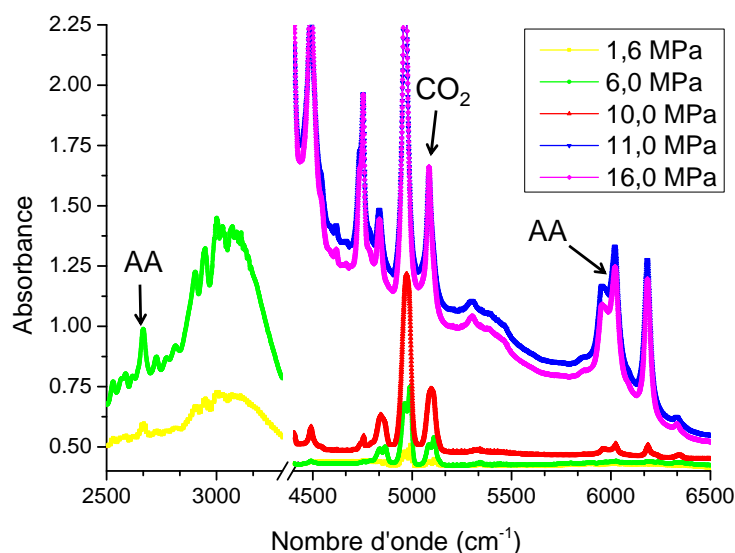


Figure 3. Spectres d'absorption IR sans correction de ligne de base de la phase supercritique pour le mélange AA/CO<sub>2</sub> à 65 °C et pour différentes pressions.

Un certain nombre de bandes associées à des vibrations de combinaison du CO<sub>2</sub> et aux différents modes de vibrations de l'AA sont observées. Concernant le CO<sub>2</sub>, les trois bandes exploitables à 4 800, 4 950 et 5 100 cm<sup>-1</sup> sont respectivement attribuées aux vibrations de combinaisons  $4\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$  et  $2\nu_1 + \nu_3$  de la molécule de CO<sub>2</sub>. Les deux bandes à 3 600 et 3 700 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes de combinaison  $2\nu_2 + \nu_3$  et  $\nu_1 + \nu_3$  de la molécule de CO<sub>2</sub>, et ne sont pas exploitées en raison de leur saturation [7]. Concernant l'AA, dans la gamme comprise entre 2 500 et 3 200 cm<sup>-1</sup>, la bande large et les pics qui s'y superposent sont associées respectivement aux modes de vibration d'élongation O-H et C-H [20]. D'autre part, la bande à 4 500 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de combinaison du groupement COOH [21] et celle à 6 185 cm<sup>-1</sup> associée à l'harmonique de la vibration d'élongation C-H du groupement =CH<sub>2</sub> de l'AA.

Phase liquide : de la même manière, la Figure 4 montre l'évolution dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 950 et 2 500  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IR en mode ATR obtenus dans la phase liquide lorsque la pression augmente.

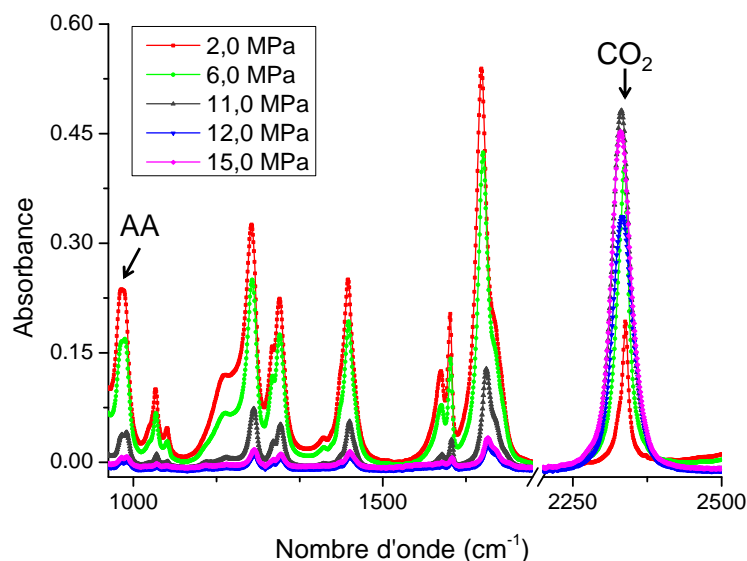


Figure 4. Spectres d'absorption IR de la phase liquide pour le mélange AA/CO<sub>2</sub> à 65 °C et différentes pressions.

La bande caractéristique du CO<sub>2</sub> à 2 339  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration d'élongation antisymétrique  $\nu_3$  [9]. Les autres bandes observées sur le spectre sont associées à l'AA, le pic à 984  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au mode de vibration dit de « wagging » (pour la balancement hors du plan) des liaisons CH<sub>2</sub> couplé avec la déformation hors du plan de la liaison CH [20]. Cette figure montre clairement que l'augmentation de la pression en CO<sub>2</sub> conduit à la décroissance de l'intensité des bandes de l'AA, ce qui correspond au « gonflement » de la phase liquide par le CO<sub>2</sub>.

### 2.1.2. Solubilité de l'AA dans le CO<sub>2</sub>

Phase supercritique : la solubilité d'un soluté dans un FSC peut être influencée par la masse volumique du milieu supercritique. Comme présenté dans la partie précédente, la solubilité de l'AA dans la phase supercritique augmente lorsque la pression augmente. Afin d'évaluer la contribution de l'AA solubilisé dans le CO<sub>2</sub> sur la masse volumique du milieu supercritique en fonction de la pression, la masse volumique est déterminé en connaissant la concentration en AA et en CO<sub>2</sub> dans la phase supercritique. La Figure 5 représente les masses volumiques du CO<sub>2</sub> pur (données reportées par le NIST webbook of chemistry [22]) et celles du CO<sub>2</sub> contenant de l'AA solubilisé à 75 °C et dans une gamme de pression comprise entre 2,5 et 12 MPa. Le système diphasique devient monophasique lorsque la pression dépasse 12 MPa. Nous constatons qu'à une pression donnée, la différence entre la masse volumique du CO<sub>2</sub> pur et celle du mélange AA/CO<sub>2</sub> est inférieure à 5 % et donc négligeable. Nous allons donc considérer que la masse volumique de la phase supercritique est égale à la masse volumique du CO<sub>2</sub> pur en négligeant la contribution d'AA afin d'étudier la solubilité d'AA dans le CO<sub>2</sub>.



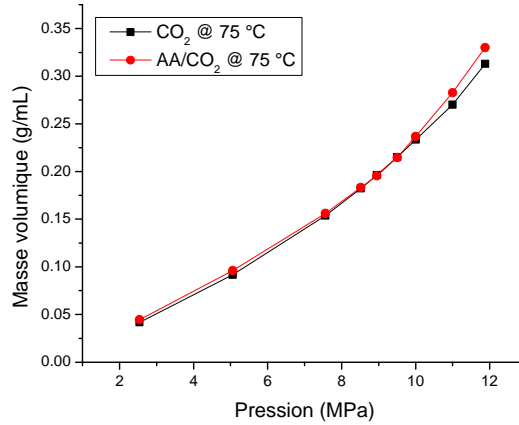


Figure 5. Masse volumique du CO<sub>2</sub> pur et du mélange AA/CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 75°C.

La Figure 6 présente l'évolution de la concentration en AA dans la phase supercritique en fonction de la masse volumique du CO<sub>2</sub> ( $\rho_{\text{CO}_2}$ ) pour deux températures différentes : 65 et 75 °C. Dans un premier temps, nous constatons que l'augmentation de la pression, et donc de  $\rho_{\text{CO}_2}$ , engendre une augmentation de la solubilité de l'AA dans la phase supercritique .

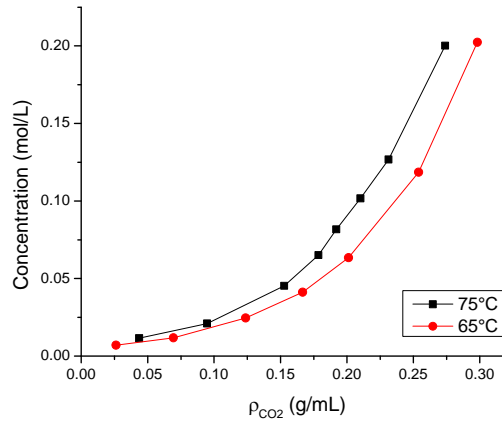


Figure 6. Concentration de l'AA dans la phase supercritique en fonction de  $\rho_{\text{CO}_2}$  à 65 et 75 °C.

En effet, ce phénomène peut être expliqué par l'équation de Chrastil [23] :

$$S_A = \frac{\rho^k}{\alpha^{k-1}} \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad \text{Equ. 1}$$

$$a = \frac{\Delta H_{\text{solvation}} + \Delta H_{\text{vaporisation}}}{R}$$

$$b = \ln(M_A + k \times M_B) + q - k \times \ln(M_B)$$

où  $S_A$  est la solubilité d'un soluté (A) dans le milieu (B) (g.L<sup>-1</sup>),  $\rho$  la masse volumique du milieu (g.L<sup>-1</sup>),  $M_B$  et  $M_A$  les masses molaires du milieu et du soluté respectivement (g.mol<sup>-1</sup>),  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $q$  et  $a$  des constantes et  $k$  un facteur ajustable. Cette relation indique, qu'à une température donnée, la solubilité augmente avec la masse volumique du milieu (donc avec la pression du milieu dans le cas des FSC). C'est la raison

pour laquelle la moindre variation de pression du FSC peut entraîner une variation de la solubilité.

Il est intéressant de constater qu'à  $\rho_{\text{CO}_2}$  donnée, la concentration en AA dans la phase supercritique à 75 °C est plus importante qu'à 65 °C. Ainsi, l'effet de la température sur la solubilité est sous l'influence compétitive de deux phénomènes : à une pression constante, une augmentation de température conduit à une chute de la solubilité due à la diminution de masse volumique du milieu. En revanche, la hausse de température entraîne un accroissement de la pression de vapeur saturante plus rapidement que la diminution de la masse volumique du milieu. Ainsi, qu'il y a plus d'AA soluble dans le CO<sub>2</sub> à 75 °C qu'à 65 °C à  $\rho_{\text{CO}_2}$  constant. Cependant, la solubilité de l'AA est présentée dans une gamme de densité de CO<sub>2</sub> limitée car au-dessus 0,33 g.mL<sup>-1</sup>, le système n'est plus binaire mais devient homogène (monophasique).

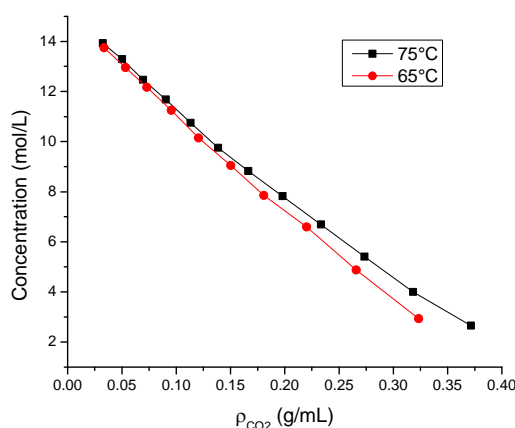


Figure 7. Concentration de l'AA dans la phase liquide en fonction de  $\rho_{\text{CO}_2}$  à 65 et 75 °C.

Phase liquide : De la même manière, dans la phase liquide (cf. Figure 7), une diminution de la concentration en AA est constatée en fonction de  $\rho_{\text{CO}_2}$  confirmant, d'une part, l'augmentation de la solubilité de d'AA dans le CO<sub>2</sub>, et d'autre part, le gonflement de la phase liquide par le CO<sub>2</sub>. L'effet de la température est moins important dans ce cas, avec cependant un écart au niveau de la concentration en AA qui s'accroît lorsque  $\rho_{\text{CO}_2}$  est compris entre 0,2 et 0,4 g.mL<sup>-1</sup>.

### 2.1.3. Diagramme de phases du milieu binaire AA/CO<sub>2</sub>

Grâce aux concentrations en AA et en CO<sub>2</sub> dans chacune des phases déterminées précédemment, un diagramme de phases du système binaire AA/CO<sub>2</sub> peut être établi. Il est représenté sur la Figure 8 à deux températures différentes (65 et 75 °C) et pour une gamme de pression comprise entre 1,5 et 13 MPa.

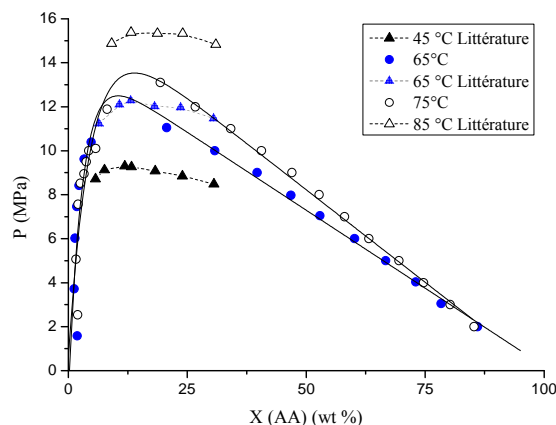


Figure 8. Diagramme de phases du mélange AA/CO<sub>2</sub> à 65 et 75 °C.

Concernant la phase supercritique, riche en CO<sub>2</sub>, et quelle que soit la température, une augmentation très importante de la pression en fonction de la fraction massique en AA est observée. Ceci montre la faible solubilité de l'AA dans le CO<sub>2</sub>. En revanche, dans la phase liquide, riche en AA, et quelle que soit la température, une quantité importante de CO<sub>2</sub> est insérée dans cette phase pour des pressions relativement modérées. Une phase homogène du système binaire peut être obtenue quand la pression est supérieure à 12,5 ou 13,5 MPa à 65 et 75 °C respectivement, ce qui montre la bonne solubilité de l'AA dans le CO<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus dans cette étude à 65 et 75 °C ont pu être comparés avec les données de la littérature à 45, 65, et 85 °C. Les tendances observées en fonction de la pression et la température sont qualitativement en très bon accord avec M.W. Herbert [5]. Les données à 65 °C obtenues dans cette étude sont plus complètes et plus précises, car la combinaison des résultats obtenus par spectroscopie FTIR en transmission et spectroscopie ATR nous permet d'analyser plus précisément le milieu selon une variation de composition importante. Le bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature permet de vérifier la validité de cette méthode de mesure.

### 2.2. Etude du système ternaire AA/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>

Concernant les mesures sur le système ternaire, la partie inférieure de la cellule à transmission est remplie avec 1 mL de solution aqueuse d'AA à 10 % massique afin de déterminer la solubilité de l'AA et de l'eau dans la phase supercritique. Les spectres d'absorption infrarouge des mélanges à l'équilibre thermodynamique sont enregistrés à 75 °C dans une gamme de pression comprise entre 2,5 et 27 MPa.

#### 2.2.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange ternaire

La Figure 9 montre l'évolution des spectres d'absorption infrarouge obtenus dans la phase supercritique. Les intensités de toutes ces bandes augmentent avec la pression en CO<sub>2</sub> indiquant l'augmentation de la solubilité de l'AA et de l'eau dans la phase supercritique.

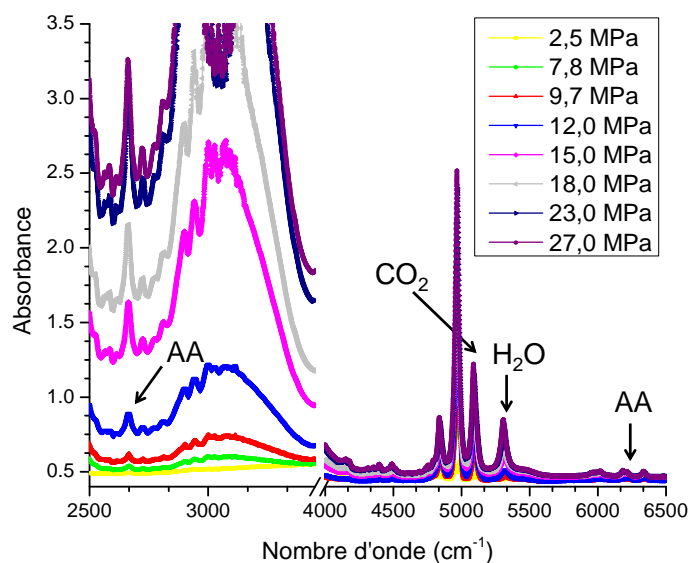


Figure 9. Spectres d'absorption IR de la phase supercritique pour le mélange AA/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à 75 °C et pour différentes pressions.

De la même manière que dans la partie précédente, une bande du CO<sub>2</sub> à 5 100 cm<sup>-1</sup>, et deux bandes de l'AA à 2 665 et 6 185 cm<sup>-1</sup> sont utilisées afin d'estimer sa solubilité dans le CO<sub>2</sub>. De plus, une bande à 5 300 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de combinaison  $\nu_2 + \nu_3$  de la molécule d'eau est également utilisée.

### 2.2.2. Solubilité de l'AA et de l'eau dans le CO<sub>2</sub>

Les quantités d'AA et d'eau solubles dans le CO<sub>2</sub> sont comparées avec les quantités initiales ajoutées dans le milieu (représentées en pourcentage molaire). La Figure 10 montre l'évolution de la solubilité en AA et en eau en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>.

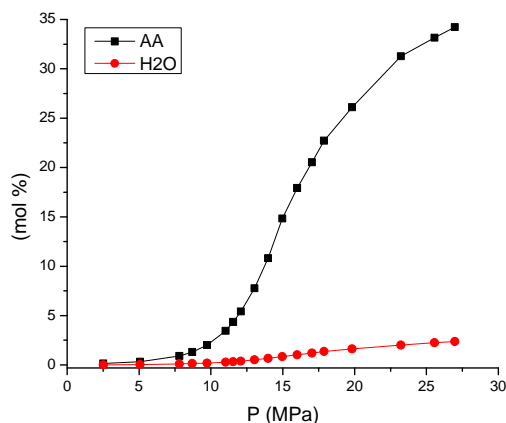


Figure 10. Solubilités en AA et en eau dans le CO<sub>2</sub> à 75 °C en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>.

Lorsque la pression du milieu est inférieure à 11 MPa, les solubilités de l'AA et de l'eau sont faibles. A des pressions supérieures en CO<sub>2</sub>, la solubilité de l'AA dans la phase supercritique augmente comme attendu en fonction de la pression. Cependant, à pression et température équivalentes, la concentration en AA dans la phase supercritique est inférieure à celle obtenue pour le système binaire AA/CO<sub>2</sub>. Ceci est dû à la dilution de l'AA dans l'eau. En ce qui concerne la solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub>, celle-ci reste faible jusqu'aux pressions les plus élevées exercées, *i.e.* 27,5 MPa. Une fois que la quantité initiale en AA et que les volumes des deux phases, *i.e.* phases riches en CO<sub>2</sub> et en AA, ont atteint leur équilibre thermodynamique, ces courbes nous permettent de connaître précisément les quantités solubilisées dans la phase supercritique en fonction de la pression à une température donnée, *i.e.* 75 °C.

### 2.3. Etude du système quaternaire AA/H<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub>

Les phases liquide et supercritique du milieu quaternaire AA/H<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub>, contenant trois différentes concentrations initiales en éthanol (10, 20 et 30 % massique), sont analysées par spectroscopie FTIR et ATR. Tout d'abord, les cellules sont remplies avec 1 mL de solution aqueuse d'AA à 10 % massique. Ensuite, des volumes désirés d'éthanol sont ajoutés pour les trois mélanges quaternaires. Le pourcentage volumique de chaque constituant dans les deux cellules est respecté. Les spectres sont enregistrés à intervalles réguliers jusqu'à la stabilisation du milieu afin de suivre la cinétique de solubilité à 75 °C et 19,5 MPa.

#### 2.3.1. Spectre d'absorption infrarouge du mélange quaternaire

La Figure 11 montre l'évolution des spectres d'absorption infrarouge mesurés pour la phase supercritique et pour différentes quantités d'éthanol ajoutées.

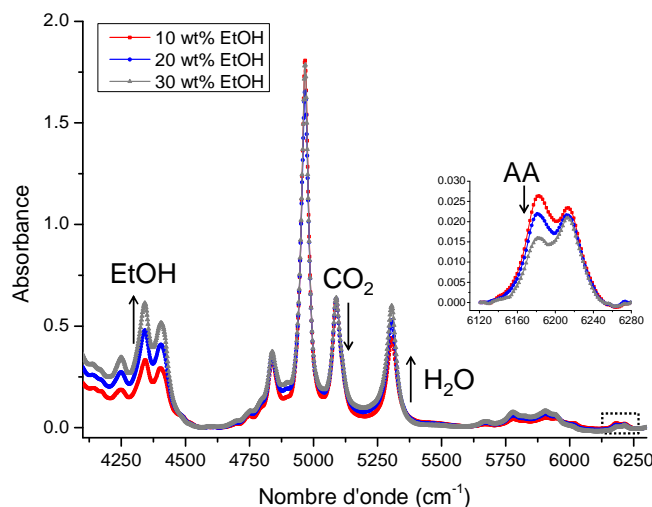


Figure 11. Spectres d'absorption IR de la phase supercritique pour le mélange AA/H<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub> à 75 °C et 19,5 MPa.

Concernant l'éthanol, la bande à 4 342 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de combinaison de l'élongation symétrique du groupe CH<sub>2</sub> et la déformation antisymétrique du groupe CH<sub>3</sub> [24]. Une diminution de l'intensité de la bande caractéristique de l'AA à 6 185 cm<sup>-1</sup> en fonction de la quantité d'éthanol ajoutée est observée.

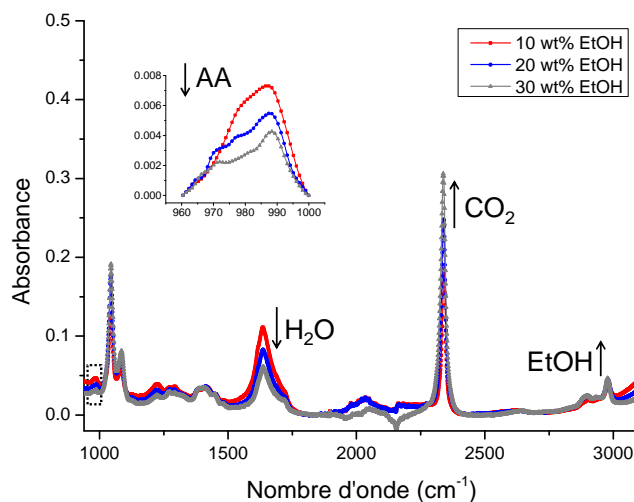


Figure 12. Spectres d'absorption IR de la phase liquide pour le mélange AA/H<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub> à 75 °C et 19,5 MPa.

La Figure 12 représente l'évolution des spectres d'absorption infrarouge mesurés pour la phase liquide pour différentes quantités ajoutées d'éthanol. La bande caractéristique de l'éthanol à 2 980 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation antisymétrique du groupe CH<sub>3</sub>, et la bande à 1 644 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de déformation de l'eau. La bande à 2 339 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode de vibrations d'élongation asymétrique  $\nu_3$  du CO<sub>2</sub>. De la même manière, une diminution de l'intensité de la bande de l'AA à 984 cm<sup>-1</sup> en fonction de la quantité ajoutée en éthanol est observée.

### 2.3.2. Solubilité mutuelle de AA/H<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub>

Dans le but de déterminer les concentrations respectives de chaque composé à l'équilibre, les produits des coefficients d'extinction molaire de chaque bande caractéristique avec la longueur du chemin optique  $\varepsilon L$  sont présentés dans le Tableau 2 :

Tableau 2. Produits  $\varepsilon L$  pour chaque composé du mélange réactionnel.

Phase supercritique	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon L$ (L·mol <sup>-1</sup> )	Aire ou Hauteur de bande*
AA	2 665	8,082	H
	6 185	0,411	H
CO <sub>2</sub>	5 090	1,839	A
H <sub>2</sub> O	5 300	74,570	A
EtOH	4 342	0,153	H

Phase liquide	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon L$ (L·mol <sup>-1</sup> )	Aire ou Hauteur de bande*
AA	984	0,303	A
CO <sub>2</sub>	2 339	1,308	A
H <sub>2</sub> O	1 644	0,002	H
EtOH	2 980	0,005	H

\* Calculs basés sur la hauteur (H) ou l'aire (A) de la bande caractéristique.

La Figure 13 représente la cinétique de solubilisation de ces composés dans le CO<sub>2</sub> quand il y a 10 % massique d'éthanol dans le mélange. Globalement, c'est une cinétique lente. Ainsi, les 50 premières minutes après l'ajout de CO<sub>2</sub> ne permettant pas d'obtenir des données précises, les points correspondant ont été enlevés de cette figure. Néanmoins, nous pouvons remarquer qu'au bout d'environ 165 min, des plateaux de concentration sont obtenus. Ceci signifie que le mélange a atteint son état d'équilibre.

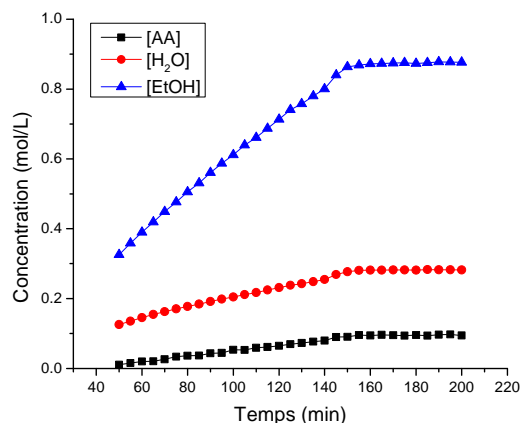


Figure 13. Suivi cinétique de la solubilisation de l'AA, l'éthanol et l'eau dans la phase supercritique en fonction du temps à 75 °C et 19,5 MPa.

De la même manière, les concentrations à l'équilibre de chaque composé du mélange dans la phase liquide ont été obtenues pour les deux autres concentrations en EtOH : 20 et 30 % massique. Mais cette fois-ci la stabilisation est plus rapidement atteinte. Le Tableau 3 résume la concentration de chaque composé dans les deux phases étudiées selon les quantités d'éthanol présentes dans le milieu.

Tableau 3 : Concentration des composés en fonction de la quantité d'éthanol dans la phase supercritique et la phase liquide.

EtOH %	Phase supercritique				Phase liquide			
	[AA] (mol/L)	[H <sub>2</sub> O] (mol/L)	[EtOH] (mol/L)	[CO <sub>2</sub> ] (mol/L)	[AA] (mol/L)	[H <sub>2</sub> O] (mol/L)	[EtOH] (mol/L)	[CO <sub>2</sub> ] (mol/L)
10	0,10	0,28	0,88	11,00	0,50	50,83	3,07	2,84
20	0,08	0,34	1,32	10,52	0,40	38,01	4,86	4,58
30	0,05	0,38	1,71	10,07	0,27	27,78	5,65	6,55

Grâce à la détermination de ces concentrations, le coefficient de partage  $K$  a pu être calculé. Il est défini comme étant le rapport de la concentration en soluté dans la phase supercritique  $[Soluté]_{sc}$  sur la concentration en soluté dans la phase liquide  $[Soluté]_{liq}$  :

$$K = \frac{[Soluté]_{sc}}{[Soluté]_{liq}} \quad \text{Equ. 2}$$

Le Tableau 4 montre l'évolution du coefficient de partage de chaque espèce en fonction de la quantité d'éthanol présent.



Tableau 4 : Coefficient de partage en fonction de la concentration initiale en éthanol.

EtOH %	$K(\text{AA})$	$K(\text{H}_2\text{O})$	$K(\text{EtOH})$	$K(\text{CO}_2)$
10	0,19	0,006	0,29	3,87
20	0,19	0,009	0,27	2,30
30	0,18	0,014	0,30	1,54

Le coefficient de partage de l'eau,  $K(\text{H}_2\text{O})$ , augmente lorsque la quantité d'éthanol augmente. Cependant,  $K(\text{CO}_2)$  diminue avec la quantité d'éthanol. Concernant le  $\text{CO}_2$ , les concentrations du  $\text{CO}_2$  dans la phase supercritique sont similaires pour les trois mélanges différents. Par conséquent, la diminution du coefficient de partage du  $\text{CO}_2$  indique une augmentation de la solubilité de  $\text{CO}_2$  dans la phase riche en AA. Les interactions entre le  $\text{CO}_2$  et l'éthanol ainsi que l'éthanol et l'eau favorisent l'échange des composés entre les deux phases. En d'autres termes, l'ajout d'éthanol favorise la solubilité mutuelle des deux phases et a pour effet de diluer l'AA dans la phase aqueuse.

### 2.4. Conclusion partielle

L'équilibre thermodynamique des mélanges binaires, ternaires et quaternaires a été étudié en fonction de la température pour une large gamme de pression. Ce travail a pu être conduit grâce à deux cellules optiques haute pression/haute température couplées à un spectromètre FTIR.

Concernant le système binaire composé de l'AA et du  $\text{CO}_2$ , la solubilité de l'AA dans le  $\text{scCO}_2$  supercritique a pu être mise en évidence et quantifiée. Celle-ci augmente avec la densité du  $\text{CO}_2$  à température constante et avec la température à densité constante. Finalement, le diagramme de phase du milieu binaire a été déterminé. Nous avons montré que le mélange AA/ $\text{CO}_2$  peut être monophasique à des pressions modérées, c'est-à-dire au-delà de 14 MPa à 75 °C. Ceci permettra d'assurer une phase homogène dans les conditions de synthèse.

L'étude sur le système ternaire AA/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CO}_2$  permet de déterminer une solubilité précise de la solution aqueuse de l'acide acrylique avec une concentration de 10 % massique en fonction de la pression dans le milieu  $\text{scCO}_2$  à 75 °C.

Enfin, l'étude sur le système quaternaire d'AA/ $\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/ $\text{CO}_2$  a permis de déterminer le coefficient de partage de chaque espèce selon trois conditions initiales en EtOH : 10, 20 et 30 % massique. Nous avons montré que l'échange entre la phase supercritique et la phase liquide augmente en ajoutant une quantité plus importante en EtOH. Pour les réactions de synthèse, le mélange à 10 % massique en EtOH a été choisi afin de minimiser cet échange qui conduit à un meilleur contrôle du système diphasique.

### 3. Etude de la décomposition thermique de l'amorceur

La réaction de polymérisation radicalaire mise en œuvre dans ce travail de thèse a lieu dans un milieu diphasique complexe. Il y a non seulement une phase supercritique composée de CO<sub>2</sub> et du co-solvant éthanol dans lequel l'amorceur AIBN est soluble, mais aussi une phase aqueuse liquide dans laquelle le monomère est soluble. Or, les caractéristiques chimiques des polymères de synthèse telles que leurs masses molaires ainsi que leurs distributions sont étroitement liées à la vitesse d'amorçage. Dans notre cas, l'étude de la décomposition thermique de l'amorceur dans ce milieu réactionnel complexe est donc une étape très importante, car elle nous permettra de comprendre la réaction de polymérisation, ainsi qu'*in fine* les propriétés du polymère.

La décomposition thermique de l'AIBN est une scission homolytique schématisée sur la Figure 14. Lors de cette réaction, des espèces radicalaires sont obtenues ainsi que des produits secondaires : le tétraméthylsuccinique de dinitrile et une céténimine. La molécule d'AIBN est solubilisée par des molécules de CO<sub>2</sub>. Ces dernières forment à un instant *t* une cage autour de l'AIBN. Et lors de sa décomposition thermique, les radicaux primaires formés peuvent soit se recombiner directement pour former le tétraméthylsuccinique de dinitrile, soit en raison de la délocalisation du radical sur le groupement nitrile former la céténimine par sa combinaison avec un autre radical primaire. Enfin, les radicaux primaires peuvent s'éloigner l'un de l'autre pour effectivement amorcer la réaction de polymérisation. Le nombre de radicaux qui diffusent hors de la cage de solvant pour amorcer la polymérisation représente donc une fraction de tous les radicaux formés par cette réaction. C'est ainsi qu'est défini le facteur d'efficacité de l'amorçage *f*; c'est-à-dire le rapport molaire des radicaux qui amorcent la réaction de polymérisation sur le nombre total de radicaux qui sont produits.

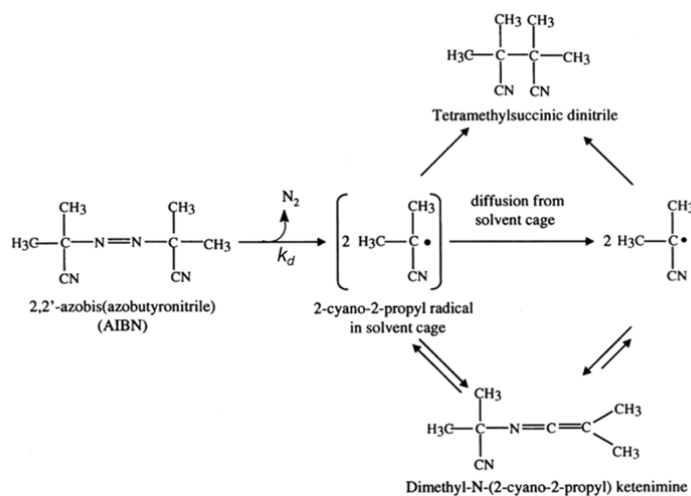


Figure 14 : Mécanisme de la décomposition thermique de l'AIBN [25].

Dans la littérature scientifique, quelques travaux portent sur la détermination par spectrométrie UV de la vitesse de décomposition thermique de l'AIBN dans le scCO<sub>2</sub> pur ou dans un mélange de scCO<sub>2</sub> avec un co-solvant. Guan *et al.* [25] ont étudié la vitesse de décomposition de l'AIBN dans le scCO<sub>2</sub> à 60, 70 et 80 °C pour une gamme de pression

comprise entre 10 et 35 MPa. Ils ont déterminé que la vitesse de décomposition thermique dans le scCO<sub>2</sub> est plus faible que celle déterminée dans le benzène à la même température et à pression ambiante. Cette vitesse peut être augmentée en ajoutant un co-solvant polaire, par exemple du THF (tétrahydrofurane).

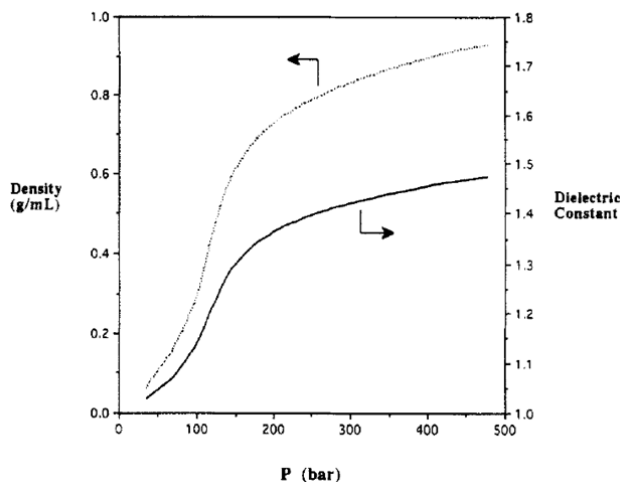


Figure 15 : Densité et constante diélectrique du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 59,4 (±0,1) °C [25].

Cette évolution de la vitesse de décomposition thermique en fonction du milieu (CO<sub>2</sub> pur à un mélange CO<sub>2</sub> + co-solvant polaire) est due au changement de la valeur de la constante diélectrique du solvant. Par ailleurs, ainsi que représenté sur la Figure 15, ce paramètre augmente en fonction de la pression.

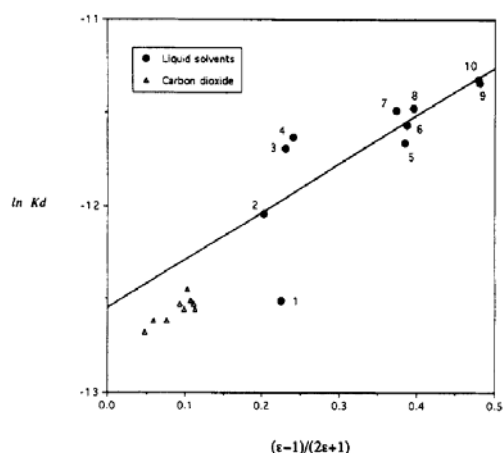


Figure 16 : Corrélation de Kirkwood pour la vitesse de décomposition thermique de l'AIBN à 59,4 (±0,1) °C dans différents solvants : (1) tétrachlorométhane ; (2) cyclohexane ; (3) benzène ; (4) toluène ; (5) acétate d'éthyle ; (6) acide acétique ; (7) bromobenzène ; (8) aniline ; (9) diméthylformamide ; (10) nitrobenzène [25].

En effet, la Figure 16 montre que la vitesse de décomposition thermique augmente en fonction de la polarité du solvant, indiquant l'existence d'une interaction dipolaire entre l'état de transition de l'AIBN et le solvant. Il est généralement admis que c'est pour cette raison que la vitesse de décomposition dans le CO<sub>2</sub> augmente lorsqu'une quantité de solvant polaire, tel que le THF, est ajoutée. Les mêmes auteurs ont évalué le facteur  $f$  égal à 0,53 pour

l'amorçage de l'AIBN dans le benzène à 60 °C. En revanche, ce facteur est plus grand dans le scCO<sub>2</sub> à 60 °C et 20,7 MPa ( $f = 0,83$ ). L'augmentation du facteur  $f$  est expliquée par la faible viscosité du scCO<sub>2</sub>. En revanche, cette valeur ne varie pas significativement avec la pression.

Li *et al.* [26] ont également étudié la cinétique de décomposition thermique de l'AIBN dans des mélanges de CO<sub>2</sub> et d'éthanol dont les conditions sont proches de la zone critique du mélange. Par définition, un mélange dans son domaine « proche-critique » à une température donnée peut être considéré comme un solvant dont sa composition et sa pression sont proches de la composition critique et la pression critique du mélange. Dans cette zone-là, la compressibilité de fluide est très importante. L'évolution de la constante de décomposition thermique en fonction de la pression et la composition est présentée sur la Figure 17.

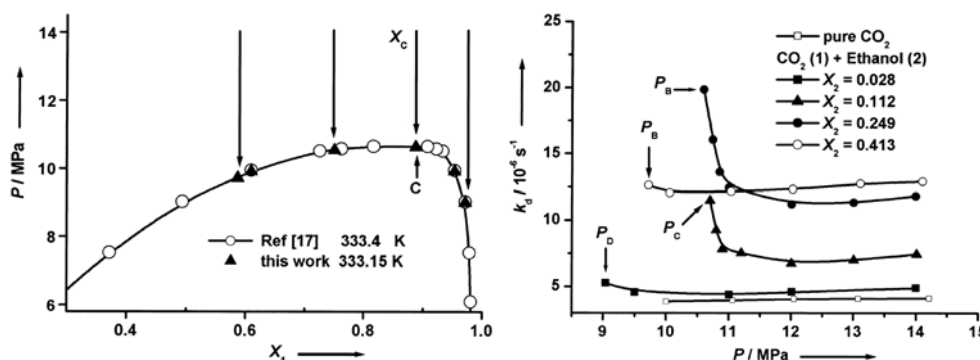


Figure 17 : a) Diagramme de phase du mélange de CO<sub>2</sub> et d'éthanol à 60 °C et quatre mélanges étudiés. b) Evolution de la constante de décomposition de l'AIBN en fonction de la pression dans le CO<sub>2</sub> et des mélanges de CO<sub>2</sub> et d'éthanol à 60 °C.  $P_D$ ,  $P_c$  et  $P_B$  sont respectivement le point de rosée, le point critique et le point de bulle du mélange.

Ils concluent qu'à haute pression (loin de la zone critique), le coefficient de décomposition thermique de l'amorceur,  $k_d$ , est moins sensible à la pression qu'à la composition. Comme présenté précédemment, l'ajout d'un solvant polaire et l'augmentation de la pression peuvent conduire à une augmentation de la constante diélectrique accélérant ainsi la décomposition. L'effet de la composition est plus significatif que l'effet de la pression dans cette zone. Ceci est dû à la faible compressibilité du fluide en dehors de la zone critique. Par conséquent, les propriétés sont peu modulables par la pression. En revanche, dans la zone critique, une faible variation de la pression peut engendrer une variation importante de  $k_d$ . Cette tendance est moins marquée pour les mélanges dont les fractions molaires en éthanol sont de 0,028 et de 0,413. Car ces deux points se situent plus loin du point critique. Il est important de noter cette sensibilité vis-à-vis de la pression dans cette zone critique.

Suite à cette étude bibliographique, nous nous sommes donc intéressés à l'influence de la composition du milieu réactionnel sur le coefficient de décomposition thermique de l'AIBN. Ainsi, d'après l'étude de Li *et al.*, nous avons choisi une pression de 15 MPa pour notre mesure afin d'éviter l'influence de la pression sur la vitesse de décomposition.

### 3.1. Spectres d'absorption UV

La Figure 18 montre l'évolution des spectres d'absorption UV, caractéristique de la décomposition thermique de l'AIBN dans le scCO<sub>2</sub> à 60 °C et 14 MPa en fonction du temps.

La diminution d'absorption du groupe azo à 347 nm correspond à la diminution de l'AIBN, alors que l'augmentation de l'absorption vers 289 nm correspond à la formation du produit temporaire céténimine, *i.e.*  $\text{Me}_2(\text{CN})\text{C}=\text{N}=\text{C}=\text{CMe}_2$  qui est formé par la combinaison des radicaux primaires. Les détails expérimentaux sont décrits dans l'annexe I.

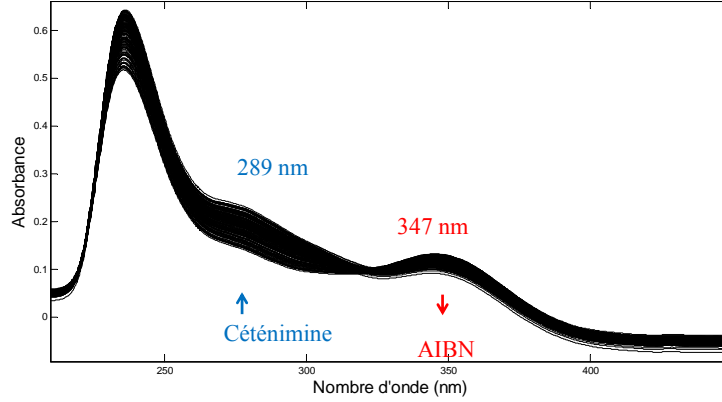


Figure 18. Spectres d'absorption UV pour la décomposition thermique de l'AIBN dans le  $\text{CO}_2$  contenant 11,2 % d'éthanol entre 1 et 270 min (60 °C, 14 MPa).

### 3.2. Détermination du coefficient de décomposition thermique

La vitesse de décomposition thermique de l'amorceur peut être déterminée par le suivi en fonction du temps de la variation de l'absorbance à une longueur d'onde caractéristique de la fonction azo de l'AIBN. L'absorbance de l'AIBN est obtenue en mesurant la différence d'absorbance entre un point de référence et le sommet du pic à 347 nm. Le point de référence est choisi dans la zone comprise entre 500 et 600 nm, zone où aucune espèce chimique n'absorbe. La première étape de la décomposition thermique de l'AIBN illustrée sur la Figure 14 suit une cinétique d'ordre 1. [27] L'expression de la vitesse de décomposition s'écrit :

$$-\frac{d[AIBN]}{dt} = k_d \cdot [AIBN] \quad \text{Equ. 3}$$

La concentration en AIBN est obtenue selon la loi de Beer-Lambert :

$$Abs = \varepsilon \cdot L \cdot [AIBN] \quad \text{Equ. 4}$$

Après intégration de l'équation 3, puis sa combinaison avec l'équation 4, nous obtenons :

$$\ln\left(\frac{Abs_0}{Abs}\right) = k_d \cdot t \quad \text{Equ. 5}$$

où  $[AIBN]$  est la concentration de l'AIBN ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $k_d$  le coefficient de décomposition thermique ( $\text{s}^{-1}$ ),  $t$  le temps (s),  $Abs_0$  et  $Abs$  l'absorbance du pic d'AIBN à 347 nm à l'état initial et celle mesurée en fonction du temps,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) associé à cette longueur d'onde et  $L$  le chemin optique. La pente du tracé de  $\ln(Abs_0/Abs)$  en fonction du temps permet de déterminer  $k_d$ .

Afin de valider notre méthode, nous avons refait l'expérience en utilisant les mêmes conditions que celles publiées par Li *et al.* [26]. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 18. Ainsi qu'il est représenté sur la Figure 19 et comme attendu, nous obtenons une croissance linéaire du  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps. Le coefficient de décomposition thermique de l'AIBN dans le CO<sub>2</sub> contenant 11,2 % molaire d'éthanol à 60 °C et 14 MPa est  $7,28 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est très proche de celle publiée :  $7,42 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Nous avons donc validé notre méthode et par la suite déterminé  $k_d$  dans nos différents milieux.

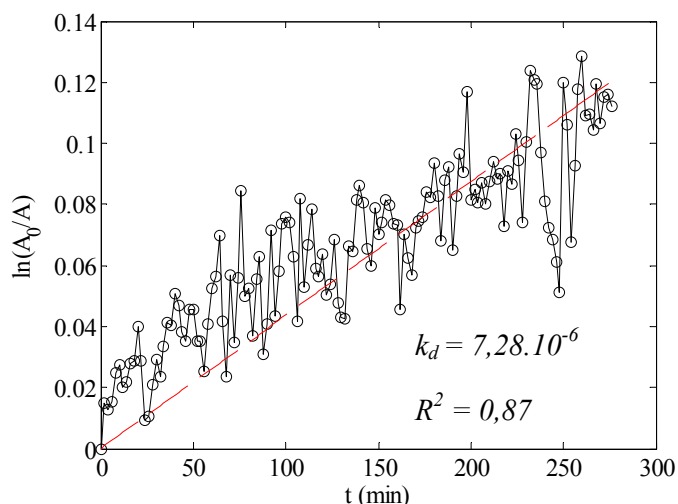


Figure 19. Logarithme du rapport d'absorbance de l'AIBN en fonction du temps dans le CO<sub>2</sub> contenant 11,2 % d'éthanol (60 °C, 14 MPa).

### 3.3. Résultats et discussion

Le Tableau 5 présente les valeurs de  $k_d$  selon les différentes conditions mises en œuvre. Dans le milieu scCO<sub>2</sub> à 15 MPa, le coefficient  $k_d$  augmente quand la température augmente (lignes 1 et 2). En effet,  $k_d$  dépend de la température suivant la loi d'Arrhenius :

$$k_d = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equ. 6}$$

où  $A$  est le facteur de fréquence ( $\text{s}^{-1}$ ),  $E_a$  l'énergie d'activation ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  la constante universelle des gaz parfaits ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

A température et pression constantes, la polarité et la constante diélectrique du milieu augmente en ajoutant une fraction de solvant polaire comme l'éthanol. Par conséquent, comme nous l'observons expérimentalement (lignes 1 ainsi que 3 à 5),  $k_d$  augmente [25][27].

## Chapitre 2 Caractérisation du milieu réactionnel

Tableau 5. Coefficients de décomposition thermique de l'AIBN et les temps de demi-vies associés selon différentes conditions expérimentales.

#	Condition	$k_d (s^{-1})$	$t_{1/2} (h)$
1	65°C, 15 MPa, CO <sub>2</sub>	$3,3.10^{-6}$	58,3
2	75°C, 15 MPa, CO <sub>2</sub>	$5,6.10^{-5}$	3,4
3	65°C, 15 MPa, 10 % EtOH/CO <sub>2</sub>	$2,0.10^{-5}$	9,7
4	65°C, 15 MPa, 20 % EtOH/CO <sub>2</sub>	$2,1.10^{-5}$	9,1
5	65°C, 15 MPa, 30 % EtOH/CO <sub>2</sub>	$2,6.10^{-5}$	7,5
6	65°C, 15 MPa, 10 % EtOH/CO <sub>2</sub> +1 mL H <sub>2</sub> O	$2,6.10^{-5}$	7,3
7	65°C, 15 MPa, 20 % EtOH/CO <sub>2</sub> +1 mL H <sub>2</sub> O	$3,8.10^{-5}$	5,0
8	65°C, 15 MPa, 30 % EtOH/CO <sub>2</sub> +1 mL H <sub>2</sub> O	$5,1.10^{-5}$	3,8

De la même façon, toutes autres choses égales par ailleurs, l'ajout d'eau dans le milieu engendre une augmentation de  $k_d$  (lignes 3 et 6, lignes 4 et 7 et lignes 5 et 8). Toutefois, il semble que l'augmentation de  $k_d$  en fonction de la teneur en EtOH soit plus importante en présence d'eau. Dans ce cas, comme présenté dans la partie précédente, l'interaction entre les composants est plus complexe. En effet, en présence d'éthanol, une plus grande proportion d'eau peut être soluble dans le CO<sub>2</sub>, même si cette teneur reste faible. Etant donné que l'eau possède également une constante diélectrique élevée (80,3), il semble donc cohérent que  $k_d$  augmente dans ce milieu plus polaire que le milieu contenant uniquement l'éthanol et le CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, la connaissance de la valeur de  $k_d$  permet de déterminer le temps de demi-vie de l'amorceur,  $t_{1/2}$ . Ce paramètre est couramment utilisé afin de comparer et de choisir l'amorceur adapté pour la réaction de polymérisation considérée. Le temps de demi-vie est défini comme étant la durée nécessaire pour que la concentration en amorceur diminue de moitié par rapport à sa valeur initiale. L'intégration de l'équation 1 permet de calculer  $t_{1/2}$  :

$$t_{1/2} = -\frac{\ln \left( \frac{[AIBN]_0}{\frac{1}{2}[AIBN]_0} \right)}{k_d} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad \text{Equ. 7}$$

où  $[AIBN]_0$  est la concentration initiale en AIBN (mol.L<sup>-1</sup>). A l'aide des valeurs de  $k_d$  mesurées selon le solvant, les différents temps de demi-vie de l'AIBN peuvent être déterminés et sont notés dans le Tableau 5. D'une manière générale, avec un taux de 10 % massique d'éthanol dans le milieu supercritique et des temps de réaction de 41 min (valeur

maximale), le temps de demi-vie reste suffisamment important pour que la concentration en AIBN soit considérée comme constante tout au long de nos synthèses.

### 3.4. Conclusion partielle

La cinétique de décomposition thermique de l'AIBN sous une pression de 15 MPa pour des températures de 65 et 75 °C a été déterminée. Trois milieux ont été choisis : le CO<sub>2</sub> pur, un mélange binaire d'éthanol et de CO<sub>2</sub>, et un mélange ternaire d'éthanol, d'eau et de CO<sub>2</sub>. Les résultats ont été obtenus grâce à une cellule optique haute pression/haute température couplée à un spectromètre UV-Vis.

Dans le milieu scCO<sub>2</sub> pur, nous avons retrouvé la valeur attendue de  $k_d$  et confirmé son augmentation en fonction de la température. Lorsque 10 % massique d'éthanol sont ajoutés au milieu supercritique en tant que co-solvant, la valeur de  $k_d$  augmente d'un ordre de grandeur, de  $10^{-6}$  à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Ce qui entraîne une chute du temps de demi-vie de l'AIBN de 58 à 10 heures. La présence d'eau dans ce milieu peut également accélérer la décomposition thermique de l'AIBN, mais son effet reste toutefois plus limité.

Ainsi, pour effectuer les réactions de polymérisation radicalaire, nous devons choisir un milieu réactionnel (mélange ternaire) où l'augmentation de  $k_d$  reste faible : une faible quantité de co-solvant doit être introduite dans le CO<sub>2</sub>. Dans cet objectif, le milieu réactionnel avec 10 % massique en éthanol semble être le plus adapté confirmant le choix fait suite à l'étude thermodynamique du milieu réactionnel présentée précédemment.

## 4. Conclusion

Afin de mieux appréhender notre milieu réactionnel diphasique complexe, une étude de la composition des phases à l'équilibre thermodynamique a été réalisée. Grâce à la technique de spectroscopie FTIR, les mélanges binaire (AA/CO<sub>2</sub>), ternaire (AA/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>) et quaternaire (AA/H<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub>) ont été analysés. Pour cela, deux types de cellule haute pression ont été utilisés : une cellule avec des fenêtres d'analyse en transmission et l'autre en réflexion totale atténuée. Les concentrations des composés du mélange dans la phase supercritique et celles dans la phase liquide ont pu être mesurées séparément en fonction de la température et de la pression. Ensuite, une étude de la décomposition thermique de l'amorceur (AIBN) dans différents milieux a été effectuée montrant une accélération de la vitesse de décomposition d'AIBN due à la présence de l'éthanol et de l'eau dans le milieu.

Ces deux études nous ont permis de caractériser notre milieu réactionnel et surtout de sélectionner le milieu le plus adapté pour la réalisation de la polymérisation. Nous avons ainsi choisi un milieu supercritique contenant 10 % massique d'éthanol.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter le développement d'un outil expérimental permettant de réaliser en continu des réactions de polymérisation en milieu supercritique CO<sub>2</sub>/EtOH à haute pression.



## Références bibliographiques

- [1] H. Pöhler, E. Kiran, Volumetric properties of carbon dioxide + acetone at high pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 42 (1997) 379–383.
- [2] H. Inomata, A. Kondo, K. Arai, S. Saito, Phase equilibrium study of the separation of ethanol-water solution with supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Chem. Eng. JAPAN.* 23 (1990) 199–207.
- [3] C. Perakis, E. Voutsas, K. Magoulas, D. Tassios, Thermodynamic modeling of the vapor – liquid equilibrium of the water / ethanol / CO<sub>2</sub> system, *Fluid Phase Equilib.* 243 (2006) 142–150.
- [4] M. Budich, G. Brunner, Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions, *J. Supercrit. Fluids.* 25 (2003) 45–55.
- [5] M.W.Herbert, European Patent 0301532A2, 1988.
- [6] H. Byun, B.M. Hasch, M.A. Mchugh, Phase behavior and modeling of the systems CO<sub>2</sub>-acetonitrile and CO<sub>2</sub>-acrylic acid, *Fluid Phase Equilib.* 115 (1996) 179–192.
- [7] S. Foltran, E. Cloutet, H. Cramail, T. Tassaing, In situ FTIR investigation of the solubility and swelling of model epoxides in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluids.* 63 (2012) 52–58.
- [8] E. Girard, T. Tassaing, C. Ladavière, Distinctive Features of Solubility of RAFT/MADIX-Derived Partially Trifluoromethylated Poly (vinyl acetate) in Supercritical CO<sub>2</sub>, *Macromolecules.* 45 (2012) 9674–9681.
- [9] N. Flichy, S. Kazarian, An ATR-IR study of poly (dimethylsiloxane) under high-pressure carbon dioxide: simultaneous measurement of sorption and swelling, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 754–759.
- [10] T. Guadagno, S.G. Kazarian, High-Pressure CO<sub>2</sub>-Expanded Solvents: Simultaneous Measurement of CO<sub>2</sub> Sorption and Swelling of Liquid Polymers with in-Situ Near-IR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 13995 – 13999.
- [11] P. Vitoux, T. Tassaing, F. Cansell, S. Marre, C. Aymonier, In situ IR spectroscopy and ab initio calculations to study polymer swelling by supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 897–905.
- [12] S. Kazarian, M. Vincent, Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 1729–1736.
- [13] M. Poliakoff, S.M. Howdle, S.G. Kazarian, Vibrational spectroscopy in supercritical fluids: from analysis and hydrogen bonding to polymers and synthesis, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 34 (1995) 1275–1295.

- [14] M. Buback, Spectroscopy of fluid phases—the study of chemical reactions and equilibria up to high pressures, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 30 (1991) 641–653.
- [15] S. Kazarian, Applications of FTIR spectroscopy to supercritical fluid drying, extraction and impregnation, *Appl. Spectrosc. Rev.* 32 (1997) 301–348.
- [16] M. Buback, Kinetics and selectivity of chemical processes in fluid solutions, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 1501–1507.
- [17] Irene Pasquali, J.-M. Andanson, Sergei G. Kazarian, R. Bettini, Measurement of CO<sub>2</sub> sorption and PEG 1500 swelling by ATR-IR spectroscopy, *J. Supercrit. Fluids*. 45 (2008) 384–390.
- [18] J.-M. Andanson, F. Jutz, A. Baiker, Supercritical CO<sub>2</sub>/ionic liquid systems: what can we extract from infrared and Raman spectra?, *J. Phys. Chem. B*. 113 (2009) 10249–10254.
- [19] M.W.G. Alexander A Novitskiy, Jie Ke, Gurbuz Comak, Martyn Poliakoff, A modified golden gate attenuated total reflection (ATR) cell for monitoring phase transitions in multicomponent fluids at high temperatures, *Appl. Spectrosc.* 65 (2011) 885–891.
- [20] J. Umemura, S. Hayashi, Infrared Spectra and Molecular Configurations of Liquid and Crystalline Acrylic Acids, *Bull. Inst. Chem. Res.* 52 (1974) 585–595.
- [21] J. Dong, Y. Ozaki, K. Nakashima, Infrared, Raman, and near-infrared spectroscopic evidence for the coexistence of various hydrogen-bond forms in poly (acrylic acid), *Macromolecules*. 30 (1997) 1111–1117.
- [22] NIST, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [23] J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3016–3021.
- [24] Stéphanie REY, Fractionnement du poly(oxyde d'éthylène) et du polystyrène avec le mélange supercritique universel CO<sub>2</sub>/éthanol. Approche du comportement microscopique et thermodynamique de ces systèmes, 1999.
- [25] Z. Guan, J.R. Combes, Y.Z. Menceloglu, J.M. DeSimone, Homogeneous free radical polymerizations in supercritical carbon dioxide: 2. Thermal decomposition of 2,2'-azobis(isobutyronitrile), *Macromolecules*. 26 (1993) 2663–2669.
- [26] H. Li, B. Han, J. Liu, L. Gao, Z. Hou, Chemical Reaction in Binary Mixtures near the Critical Region: Thermal Decomposition of 2, 2'-Azobis (isobutyronitrile) in CO<sub>2</sub>/Ethanol, *Chem. A Eur. J.* 8 (2002) 5593–600.
- [27] H. Li, J. Liu, H. Zhang, S. Wang, B. Han, F. Fang Liu, Co-solvent and pressure effect on the thermal decomposition of 2,2' azobis(isobutyronitrile) in supercritical CO<sub>2</sub> using UV-Vis spectroscopy, *J. Supercrit. Fluids*. 21 (2001) 227–232.



# **Chapitre 3**

## **Conception de l'outil expérimental**



<b>CHAPITRE 3 CONCEPTION DE L'OUTIL EXPERIMENTAL</b>	<b>85</b>
<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>89</b>
<b>2 DISPOSITIF DE BASE</b>	<b>90</b>
2.1 PREPARATION ET INJECTION DES FLUIDES	90
2.1.1 Injection du CO <sub>2</sub>	90
2.1.2 Injection des réactifs : AA/H <sub>2</sub> O et AIBN/EtOH	91
2.1.3 Préparation en continu de la phase porteuse supercritique	93
2.1.4 Montage d'injection de fluides	93
2.2 MICROREACTEUR	94
2.2.1 Réacteur en puce	94
2.2.2 Réacteur tubulaire	95
2.2.3 Tubes en Téflon	96
2.3 CONTRE-PRESSION ET ECHANTILLONNAGE	97
2.3.1 Régulateur de contre-pression à pointeau	97
2.3.2 Régulateur de contre-pression membranaire	99
2.3.3 Échantillonnage	100
2.4 MONTAGE EXPERIMENTAL	101
<b>3 CARACTERISATION DU SYSTEME</b>	<b>106</b>
3.1 TAILLE DES GOUTTES	106
3.2 VITESSE DES GOUTTES	107
3.3 TRANSFERT DE MASSE	108
<b>4 CONCLUSION</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>110</b>



## 1 Introduction

Les conditions de pression et de température nécessaires pour la réalisation de la polymérisation en continu dans un milieu supercritique nécessitent préalablement la conception d'un outil microfluidique répondant aux exigences des conditions expérimentales.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, les avantages et les contraintes propres à l'utilisation du  $\text{scCO}_2$  comme solvant, ainsi que ceux des systèmes microfluidiques, vis-à-vis de la polymérisation ont été présentés. Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié les équilibres thermodynamiques des systèmes diphasiques utilisés dans ce travail, ainsi que la décomposition thermique de l'amorceur dans ce milieu. Aux vues des conclusions apportées dans le chapitre 1, il a donc été choisi de développer un microréacteur en continu résistant à haute pression afin d'étudier la polymérisation par précipitation de l'AA en continu.



Figure 1. Les parties principales du montage à développer.

Le montage expérimental peut être divisé en trois parties (cf. Figure 1) : 1) l'injection des fluides; 2) le microréacteur et 3) la régulation de contre-pression et l'échantillonnage. Plusieurs contraintes propres à chaque partie doivent être respectées lors de la conception de l'outil.

Tout d'abord, le système doit résister dans sa globalité à de hautes pressions, de façon à pouvoir atteindre des valeurs élevées de densité du  $\text{scCO}_2$ . De plus, ces paramètres physiques doivent pouvoir être ajustés rapidement dans le dispositif de façon à contrôler finement la modulation du pouvoir de solvation du milieu supercritique. La gamme de pression qui sera étudiée dans ce travail sera comprise entre 10 et 25 MPa.

Par ailleurs, la polymérisation est en général un processus avec une cinétique lente. Dans la littérature, certains travaux ont montré que la polymérisation par précipitation de l'AA peut s'effectuer au bout d'une heure de réaction. La température de réaction de l'AA est, en général, comprise entre 65 et 75 °C dépendant de l'amorceur utilisé. Le temps de séjour souhaité sera donc fixé au maximum à 1 heure. Cela oblige, non seulement, la réalisation d'un écoulement de gouttes dans un canal suffisamment long, mais aussi à de faibles débits étant donné que le diamètre du canal dépasse rarement 1 mm. Le choix du matériau constituant le microcanal est crucial pour la génération de gouttes. Comme nous souhaitons des gouttes de phase aqueuse dans un écoulement en continu de  $\text{CO}_2$ , les parois du microcanal devront être préférentiellement mouillées par le  $\text{CO}_2$ . Evidemment, l'écoulement devra être stable dans l'espace et le temps pour garantir un contrôle parfait des paramètres à étudier dans le milieu réactionnel. La cinétique de polymérisation sera étudiée grâce à la mise au point d'un système d'échantillonnage ne perturbant pas le dispositif.



L'ensemble de ces contraintes expérimentales nous amène donc au cahier des charges suivant pour la mise au point de notre dispositif :

- Résistance à la pression : 10 – 25 MPa ;
- Faible débit total :  $< 0,1 \text{ mL.min}^{-1}$  ;
- Propriétés de surface de la paroi du canal : hydrophobe ;
- Résistance à la température : 60 – 80 °C ;
- Temps de résidence variable : 10 – 60 min ;
- Echantillonnage : sous pression et en continu ;
- Régulation pour un écoulement stable.

Le dispositif a été conçu et assemblé au laboratoire au cours de ce travail de thèse, à partir d'éléments achetés auprès de différents fournisseurs. Dans ce chapitre, nous allons décrire le choix du matériel utilisé pour chaque partie du dispositif avant de présenter le montage final et les caractérisations du système expérimental.

## **2 Dispositif de base**

### **2.1 Préparation et injection des fluides**

Trois fluides sont donc à considérer pour réaliser, dans ces conditions, la réaction de polymérisation radicalaire : 1) le  $\text{CO}_2$ , utilisé comme solvant de polymérisation, 2) l'éthanol, co-solvant du  $\text{CO}_2$  permettant la solubilisation de l'amorceur et 3) la solution aqueuse d'AA.

Afin d'injecter ces fluides sous pression à des débits parfaitement stables et contrôlés, deux systèmes ont été utilisés :

- 1) Une pompe-à-seringue : la phase mobile est poussée par le mouvement du piston de la seringue, effectuée à l'aide d'un moteur pas-à-pas manipulant une vis sans fin.
- 2) Des débitmètres thermiques massiques régulant le débit des fluides placés en amont dans une enceinte sous pression.

#### **2.1.1 Injection du $\text{CO}_2$**

Pour l'injection du  $\text{CO}_2$ , une pompe-à-seringue Teledyne Isco 100DM capable de réguler de façon constante la pression ou le débit est utilisée. Une bouteille de  $\text{CO}_2$  connectée directement à cette pompe permet de remplir son réservoir d'une capacité de 103 mL. Ce réservoir est entouré d'une enveloppe thermostatée permettant le contrôle de la température du fluide dans une gamme de température allant de -20 à 100 °C. Le  $\text{CO}_2$  est maintenu à l'état liquide à l'intérieur de la pompe en imposant une température de 10 °C. Cette pompe

est capable d'injecter un débit stable et contrôlé de  $\text{CO}_2$ , de  $10^{-5}$  à  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , jusqu'à une pression de 10 000 psi, soit 68,95 MPa (données fournies par le constructeur).

#### 2.1.2 Injection des réactifs : AA/ $\text{H}_2\text{O}$ et AIBN/ $\text{EtOH}$

Les solutions d'AIBN dans l'éthanol et d'AA dans l'eau sont préparées sous hotte. Puis, leur conditionnement s'effectue dans des récipients à parois métalliques épaisses et à fermeture hermétique fournis par Top Industrie. La pression maximale autorisée pour chaque récipient est de 40 MPa. Chacun des deux récipients permet d'une part d'effectuer le dégazage sous bullage d'azote d'une solution réactionnelle. Et d'autre part, une vanne permet ensuite d'isoler le système de dégazage et de relier chaque récipient à une réserve d'azote sous pression. Un compresseur Haskell Modèle AG75 de Top Industrie permet de maintenir cette réserve d'azote à une pression bien supérieure à celle du dispositif expérimental. Ainsi, une fois que tout le dispositif expérimental est conditionné à la pression de travail, les deux solutions sont injectées à l'aide, d'une part, d'une différence de pression positive entre le réservoir en amont et le dispositif expérimental en aval, et d'autre part, par l'utilisation de débitmètres massiques couplés chacun à une vanne de régulation.

Le choix de la technologie du débitmètre est crucial pour un bon maintien des débits imposés. Il existe, principalement, deux types de débitmètres massiques :

##### 1. Le débitmètre à capacité thermique

La Figure 2 illustre le principe de mesure du débitmètre thermique massique. Un élément chauffant entoure un capillaire dans lequel une partie du fluide circule. Deux capteurs de température permettent de déterminer la différence de température entre l'entrée et la sortie de la partie chauffée du capillaire. Cette différence de température est proportionnelle au débit massique du fluide.

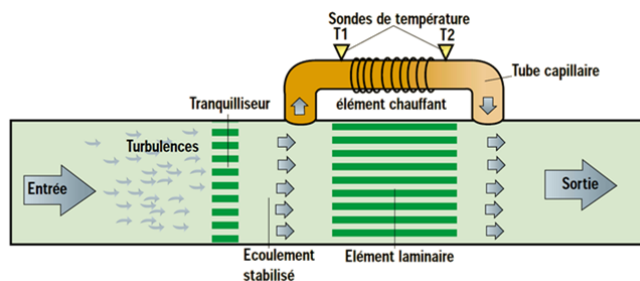


Figure 2. Principe de mesure du débitmètre thermique massique.

##### 2. Le débitmètre à effet Coriolis

Dans cet appareil, deux capteurs électrodynamiques disposés de part et d'autre d'un oscillateur mesurent le déphasage provoqué par le fluide soumis à la force de Coriolis. Le déphasage entre les deux capteurs de mesure est proportionnel au débit massique du fluide circulant dans le tube.

Connaissant la composition chimique des fluides utilisés, notre choix s'est porté sur le débitmètre à capacité thermique modèle  $\mu$ -Flow série L01 de Bronkhorst couplé à une vanne Badger équipée d'un actionneur pneumatique à diaphragme permettant de réguler le débit avec une précision de  $\pm 1 \%$ , jusqu'à une pression de 32 MPa.

Le choix de la taille de l'orifice de la vanne est déterminant car elle va définir la gamme de débit de travail. Il peut être défini par le coefficient de débit  $K_v$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), qui est calculé pour un liquide selon la relation suivante :

$$K_v = Q_v \sqrt{\frac{\Delta p_{kv} \cdot \rho}{\Delta p \cdot \rho_{eau}}} \quad \text{Equ. 1}$$

où  $Q_v$  est le débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $\rho$  la masse volumique du fluide à 20 °C ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\Delta p_{kv}$  la perte de charge admissible de  $10^5$  Pa et  $\Delta p$  la perte de charge au travers de la vanne (Pa). Pour répondre au cahier des charges de notre dispositif expérimental en termes de temps de séjour et en raison des dimensions du système microfluidique à gouttes, la gamme de débit des fluides liquides doit être de l'ordre de 0,1 à 5,0  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Par ailleurs, nous avons fixé une  $\Delta p$  de 2 MPa à travers la vanne afin d'être moins sensible aux éventuelles fluctuations de pression en aval du système. En effet, si la  $\Delta p$  est trop faible, la moindre variation de pression peut influencer la régulation de la vanne ainsi que le débitmètre. Ainsi, nous avons choisi une vanne équipée d'une taille de garnitures intérieures de n° P17 correspondant à une valeur de  $K_v$  de  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .



Figure 3. Débitmètre à capacité thermique et la vanne de régulation.

L'ensemble « Débitmètre Massique & Vanne de Régulation » (DM-VR) est présenté sur la Figure 3. Afin de vérifier le bon fonctionnement de la régulation de débit, le système DM-VR est testé avec un écoulement d'eau pure à 5,5 MPa dans un montage tel que celui représenté sur la Figure 4a. La qualité de la régulation est évaluée grâce à la comparaison de la consigne et de la mesure sur l'interface LabVIEW fournie par Bronkhorst dont une capture d'écran est présentée sur la Figure 4b. Le pourcentage d'ouverture de la vanne en fonction du temps (en seconde) est également observé (profil en jaune). Le débit est tracé en pourcentage du débit maximum fourni par le débitmètre. Le tracé rouge représente le débit de consigne, et celui en vert le débit mesuré. Nous constatons que le signal du débit mesuré est égal au signal du débit de consigne  $\pm 0,5 \%$  révélant que l'utilisation du réservoir sous pression d'azote permet de

maintenir une perte de charge constante, assurant ainsi le fonctionnement optimal du débitmètre.

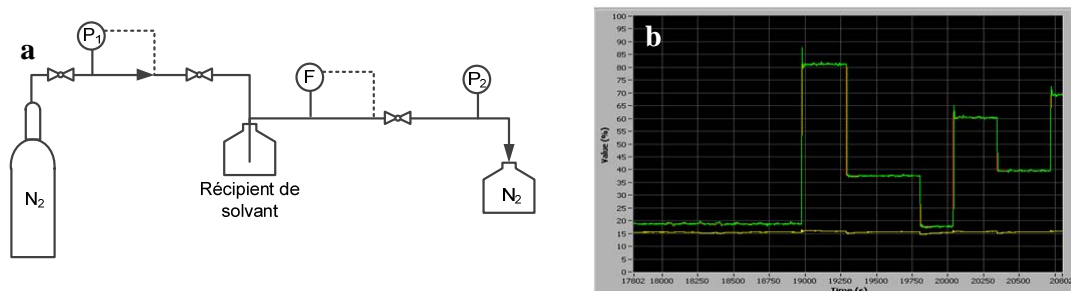


Figure 4. Le circuit fluidique (a) et la capture d'écran du logiciel de régulation (b).

### 2.1.3 Préparation en continu de la phase porteuse supercritique

La phase supercritique du milieu réactionnel est constituée *in fine*, d'une part, du flux de  $CO_2$  et, d'autre part, de la solution d'AIBN dans l'éthanol. Aussi, ces flux sont continûment mélangés à l'aide d'un petit barreau aimanté inséré dans une chambre de mélange miniature fabriquée selon nos plans dans l'atelier du Centre de Recherche Paul Pascal du CNRS (cf. Figure 5). L'étanchéité de ce micromélangeur est assurée par un joint résistant au  $CO_2$  en EPDM (éthylène-propylène-diène monomère). La pression maximum d'utilisation est de 40 MPa (données fournies par l'atelier).

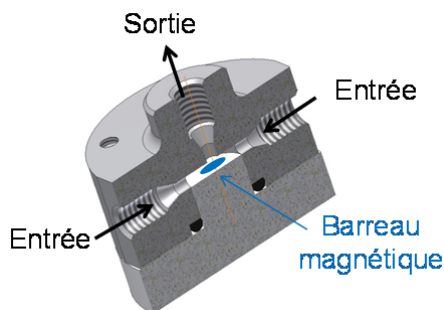


Figure 5. Micromélangeur à haute pression.

### 2.1.4 Montage d'injection de fluides

A l'aide de ces équipements, nous sommes en mesure d'injecter les 3 fluides jusqu'à une pression de 28 MPa. La Figure 6 présente le schéma partiel du dispositif développé concernant la partie « injection des fluides » pour l'étude paramétrique envisagée pour la polymérisation radicalaire de l'AA.

La réserve d'azote sous pression va permettre de pousser les réactifs préalablement dégazés à l'azote et contenus dans les récipients vers la partie « microréacteur ». Le débit de chaque fluide liquide est assuré par les ensembles DM-VR. Le  $CO_2$  est, quant à lui, injecté dans le système fluidique à l'aide de la pompe-à-seringue. La solution d'AIBN dans l'éthanol ainsi que le  $CO_2$  sont injectés en continu dans le micromélangeur selon une gamme de débit de 0,1

à  $5 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$  et de  $10^{-5}$  à  $25 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$  respectivement. Le circuit fluide entre le micromélangeur et le système de génération de gouttes est maintenu à température afin de permettre le mélange rapide et efficace, en dépassant les coordonnées critiques du système éthanol/ $\text{CO}_2$ . Les fluides aqueux et supercritiques se rencontrent dans la partie « microréacteur » présentée ci-après.

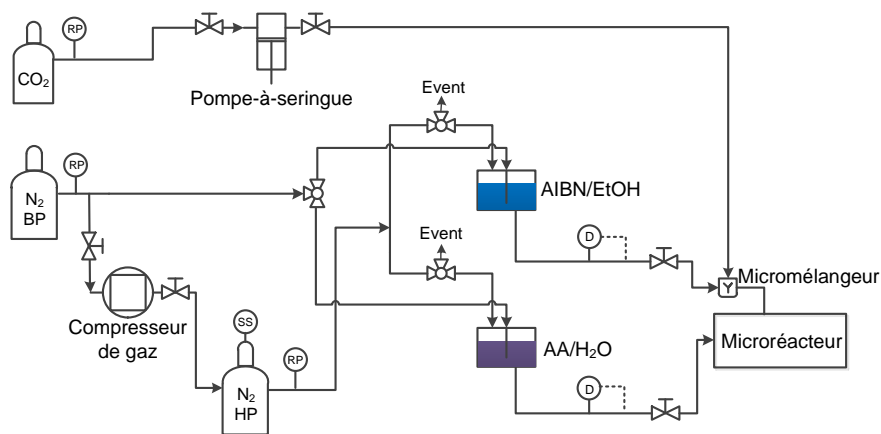


Figure 6. Schéma de la partie d'injection des fluides.

## 2.2 Microréacteur

Comme présenté dans le chapitre 1 de ce manuscrit, de nombreuses avancées technologiques ont été réalisées ces dernières années dans la conception des microréacteurs. Il peut s'agir d'un simple tube ou capillaire à des systèmes plus sophistiqués intégrant des moyens de contrôle sur les paramètres opératoires et des techniques de caractérisation *in-situ*. Cependant, une des principales difficultés est de pouvoir visualiser la zone de réaction dans de telles conditions de pression. Le choix du matériau constituant le microréacteur doit donc être judicieusement réalisé pour assurer un bon écoulement dans le microcanal, tout en possédant de bonnes résistances chimiques et une transparence suffisante pour visualiser l'écoulement.

### 2.2.1 Réacteur en puce

Les microréacteurs en silicium/Pyrex (cf. Figure 7) sont fréquemment utilisés afin d'obtenir les conditions supercritiques. Par exemple, Tiggelaar *et al.* [1] ont montré l'intérêt de ce genre de microréacteur dans la synthèse de l'acide carbamique à partir de la N-benzylméthylamine et du  $\text{CO}_2$ . Diverses synthèses de nanoparticules inorganiques, *e.g.* Cu, Ni, Pd, Ag, Ge, Si, CdSe, ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NiO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , etc., dans des fluides supercritiques ( $\text{scCO}_2$ /alcool (éthanol, isopropanol),  $\text{scMeOH}$ ,  $\text{sciPrOH}$  ou encore alcools/eau) sont également réalisées en utilisant ce type de microréacteur en silicium/Pyrex [2]. Les canaux microfluidiques sont réalisés par gravure chimique sur une plaque de silicium (oxydé ou non). Le scellement est ensuite réalisé par soudure anodique de ce dernier sur un substrat en verre (dopé au bore et contenant du sodium) [3].

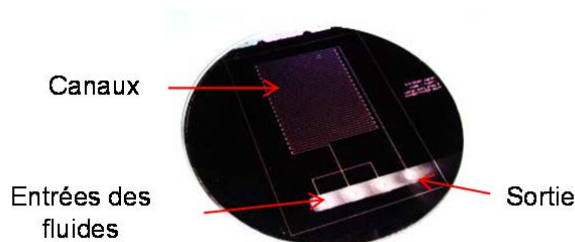


Figure 7. Microréacteur en silicium/pyrex réalisé au laboratoire ( $L = 96 \text{ cm}$ ,  $H = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Ce type de dispositif microfluidique permet ainsi un accès optique grâce à la partie en Pyrex, et le silicium, de par sa bonne conductivité thermique, permet le contrôle des transferts thermiques au sein de ces dispositifs. Par ailleurs, la particularité de ces dispositifs est d'offrir une gamme étendue de possibilité en termes de géométrie et de taille des jonctions ou des canaux. A noter que pour injecter les fluides dans le dispositif microfluidique, nous avons conçu au laboratoire le système d'injection tel que décrit par Marre *et al.* [4].

Cependant, aux vues des contraintes inhérentes à notre cahier des charges, *i.e.* un temps de séjour élevé et une surface des canaux  $\text{CO}_2$ -phile, fabriquer un tel dispositif microfluidique représente un réel verrou technique. En effet, pour obtenir un temps de séjour de 1,3 min en utilisant un débit faible à  $0,005 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , il faut graver des canaux de l'ordre de  $50 \text{ }\mu\text{m}$  de profondeur sur une distance de 96 cm. Au laboratoire, une telle géométrie est obtenue par gravure chimique à l'aide d'un bain d'acide fluorhydrique à 20 % en trois jours environ. Toutefois, la section des canaux est trapézoïdale et la finition des virages n'est pas nette, car dépendant des plans cristallins de la plaque de silicium. Un traitement de surface des parois des canaux par silanisation est donc nécessaire pour les rendre  $\text{CO}_2$ -phile [5]. Malgré les nombreux travaux effectués sur la silanisation, la réalisation d'une surface silanisée propre et homogène reste délicate, surtout lorsque la surface à modifier est relativement grande. De plus, la stabilité dans le temps d'une telle modification chimique de la surface est difficile à maintenir. En outre, lorsque les surfaces traitées sont soumises à l'écoulement du mélange d'eau et de  $\text{scCO}_2$ , l'acidification de l'eau par le  $\text{CO}_2$  combinée à une modification de surface incomplète pourraient être responsables de la perte des propriétés de surface des canaux microfluidiques.

Aussi élégante que soit la solution technique de microfabrication d'un dispositif Silicium/Pyrex, les contraintes liées au temps long de microfabrication, la qualité de l'aspect des sections des canaux et la difficulté pour obtenir une modification de surface stable ultérieure ne nous permettent pas d'envisager une telle approche. Nous avons choisi d'utiliser des techniques plus rapides et faciles à mettre en œuvre qui sont disponibles commercialement et se révèlent moins onéreuses.

### 2.2.2 Réacteur tubulaire

Comme mentionné dans le chapitre 1, les capillaires en silice fondue ont également été utilisés avec succès pour l'écoulement des FSC. A moins que des géométries particulières soient nécessaires, il est possible de mélanger des fluides miscibles ou de générer des gouttes

par l'emploi de jonction en T ou par l'imbrication de capillaires de différents diamètres selon une géométrie à co-écoulement. L'avantage indéniable de ces capillaires en comparaison de la microfabrication d'un dispositif microfluidique est qu'ils sont disponibles commercialement pour un faible coût. En effet, la première application de ces capillaires, après modification de leur surface, est leur utilisation comme colonne de chromatographie en phase gaz. Aussi, ces capillaires sont disponibles selon une gamme étendue de diamètres internes, *i.e.* de 2 à 700  $\mu\text{m}$ , ainsi que leurs connectiques adaptées. Leur tenue à la température et la pression est donc importante, *i.e.* jusqu'à 350 °C et 25 MPa. De plus, ils sont généralement recouverts d'une gaine de polyimide ou de Téflon afin de permettre une bonne tenue mécanique pour une flexibilité élevée.

Cependant, le point faible de ces capillaires par rapport à nos conditions de travail est que leur parois nécessitent également une modification de surface par silanisation pour les rendre  $\text{CO}_2$ -phile. Les essais menés au laboratoire pour obtenir une modification de surface stable de ces capillaires n'ayant pas été concluants, une troisième solution technique a été envisagée : l'utilisation de tubes commerciaux en Téflon.

### 2.2.3 Tubes en Téflon

Il existe une variété importante de tubes dans le commerce ; selon la nature chimique du Téflon et les dimensions du tube, *i.e.* les diamètres interne et externe, les propriétés physiques comme la porosité aux gaz, la transparence et la résistance mécanique sont affectées. Pour respecter le cahier des charges définis au début de ce chapitre, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un tube en perfluoroalkoxyalkane de haute pureté (HPFA) combiné avec un tube en Radel® (polyphenylsulfone) et un tube en acier inoxydable 316 sans soudure (316 SS).

Tableau 1. Propriétés caractéristiques de tubes utilisés.

Ecoulement du fluide	Tube	Fonction du tube	$T_{max}$ (°C)	$p_{max}$ (MPa)	Diamètre (mm)	
					Interne	Externe
Phase continue	HPFA	Tenue chimique	80	7	0,750	1,59
	316SS	Tenue mécanique & thermique	400	50	1,600	3,18
	Radel	Tenue mécanique & Visualisation	100	30	1,600	3,18
Phase dispersée	Silice	Tenue chimique	350	30	0,075	0,15
	PEEK	Tenue mécanique	125	40	0,180	1,59

Les propriétés caractéristiques des tubes sont résumées dans le Tableau 1. Les tubes en 316 SS et en Radel<sup>®</sup> ayant de bonnes résistances à la pression mais une mouillabilité plus faible vis-à-vis du CO<sub>2</sub>, ils seront utilisés comme gaine du tube en HPFA. Ainsi, l'ensemble du réacteur tubulaire au contact de l'écoulement est constitué d'un seul matériau CO<sub>2</sub>-phile. De plus, l'utilisation d'une gaine en Radel<sup>®</sup> permet de conserver une bonne transparence. Aussi, le gainage en Radel<sup>®</sup> est utilisé sur une courte zone afin de visualiser la génération des gouttes ainsi que leur écoulement au sein du tube en HPFA. Le gainage par le 316 SS permet d'assurer une meilleure tenue mécanique et conductivité thermique sur le reste du réacteur tubulaire.

Le réacteur tubulaire microfluidique se compose donc d'un tube en HPFA de 300 cm enveloppé dans un tube en Radel<sup>®</sup> de 10 cm (cf. Figure 8b), puis dans un tube en 316 SS de 290 cm (cf. Figure 8c). Le tube métallique est enroulé en spire dans un dispositif chauffant (chauffe-colonne CROCO-CIL<sup>®</sup>) jusqu'à  $99 \pm 0,2$  °C. A l'aide d'un manchon en PEEK (Polyether ether ketone), un capillaire en silice fondue (cf. Figure 8a) plus fin est placé de manière coaxiale dans le capillaire principal en HPFA afin d'injecter la solution d'AA dans la phase supercritique. Ce dernier rejoint le canal principal à l'aide d'un élément en forme de T en acier inoxydable (316 SS).

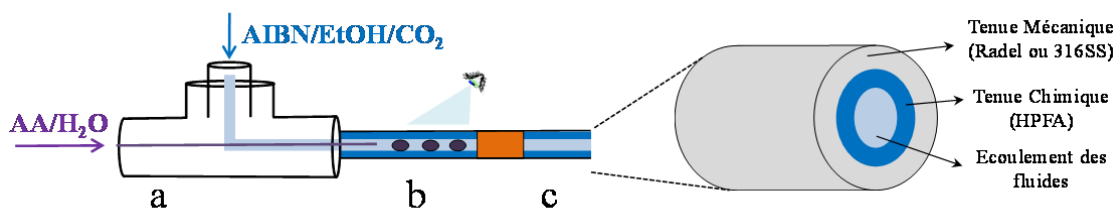


Figure 8. Schéma décrivant le générateur de gouttes (a) la zone de visualisation (b) et la vue de la section du capillaire (c).

### 2.3 Contre-pression et Echantillonnage

La pression du système réactionnel doit être maintenue par un régulateur de pression n'affectant pas l'écoulement des fluides. En effet, pour un réacteur semi-continu, une soupape peut être suffisante. La gamme de pression de régulation dépend alors de la résistance mécanique du ressort de la soupape. En revanche, pour un réacteur continu tubulaire contenant un écoulement segmenté liquide incompressible/FSC compressible, le choix du régulateur prend une importance capitale.

#### 2.3.1 Régulateur de contre-pression à pointeau

Les dispositifs microfluidiques à haute pression mentionnés dans les différents travaux publiés jusqu'à présent (présentés dans le chapitre 1 de ce manuscrit), sont souvent équipés d'un régulateur de contre-pression de marque Jasco, modèle BP-1580 ou 2080. Il fonctionne selon une gamme large de débits, compris entre 0,1 et 120 mL.min<sup>-1</sup>. La gamme de pression de cet appareil s'étend généralement de 0,01 à 50 MP et la température de sortie peut également être contrôlée (entre 30 et 80 °C). C'est par exemple le cas dans les travaux de Luther *et al.* [6] où ils ont positionné des capillaires de façon coaxial pour générer des gouttes



selon le schéma proposé par Utada *et al.* [7] : dans un premier temps, les gouttes de solvant organique sont générées dans l'eau, puis dans un second temps, des gouttes d'eau contenant chacune une goutte de solvant sont formées dans une phase continue de CO<sub>2</sub> à 8,5 MPa. Cependant, comme nous pouvons le voir sur la Figure 9b, bien que les auteurs travaillent à débits constants, la distance entre les gouttes n'est pas constante sur la longueur du circuit fluide. L'utilisation de ce genre de régulateur à pointe pourrait expliquer ce mauvais contrôle de l'écoulement.

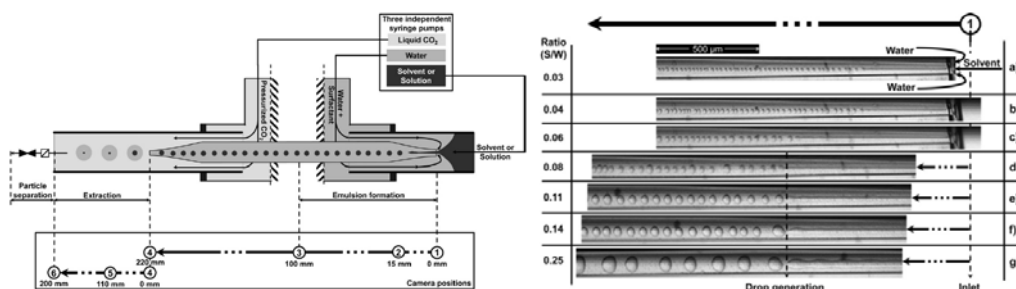


Figure 9. a) Microréacteur en capillaire pour l'extraction en émulsion. b) Génération des gouttes de solvant dans l'eau réalisé par Luther *et al.* [6]

En effet, dans ce type de régulation (cf. Figure 10), la surpression du dispositif engendre une compression du ressort entraînant l'ouverture de la vanne et permettant de réguler la pression du dispositif à la pression souhaitée.

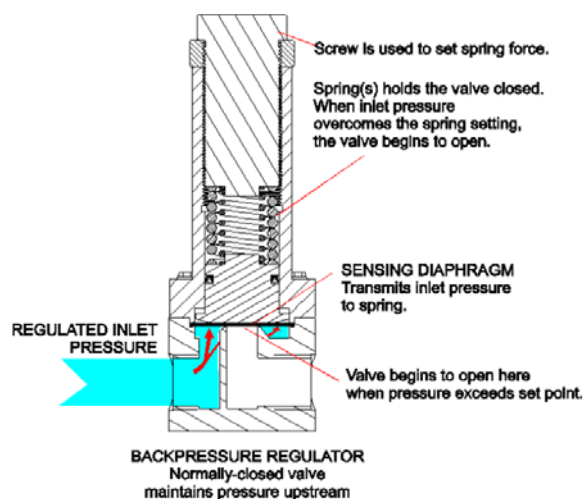


Figure 10. Fonctionnement d'un régulateur de contre-pression (site web de plastomatic).

Cependant, les pulsations engendrées par l'ouverture/fermeture rapide de la vanne à pointe crée une discontinuité de l'écoulement et peut être à l'origine des modifications des distances entre les gouttes. Ce phénomène est d'autant plus important que le débit total des fluides est faible. Aussi, afin de nous affranchir de ce problème, nous avons utilisé une autre technologie de régulateur.

### 2.3.2 Régulateur de contre-pression membranaire

La société Equilibar a développé des régulateurs de contre-pression sans ressort, contrairement au régulateur à pointe ou la soupape. Ce genre de régulateur travaille sur le principe de l'équilibre des forces entre la pression du système et la pression de référence contrôlée et régulée avec un gaz inerte (ici de l'azote) à haute pression (cf. Figure 11).

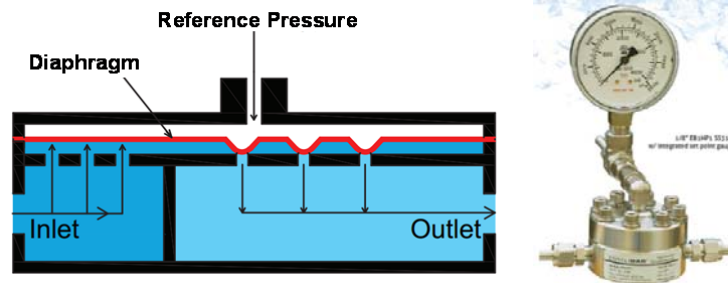





Figure 11. Principe de fonctionnement du régulateur de pression (Equilibar).

La qualité de la régulation et de la sensibilité dépendent fortement du matériau de la membrane. Différentes membranes sont disponibles : PTFE, PTFE/Verre, Polyimide, PEEK, LDPE (polyéthylène basse densité) et acier inoxydable, selon la nature chimique du fluide, la température de travail, etc. Ce système de régulation de pression a été utilisé avec succès par de nombreux auteurs. Ainsi, Van Pelt *et al.* [8] ont effectué l'hydrolyse en continu du cellobiose dans un réacteur à lit fixe de catalyse charbon actif à 200 °C et 2,5 MPa. Chaiwat *et al.* [9] ont réalisé un hydrotraitement en continu des huiles biosourcées en traversant un lit catalytique à différentes conditions (175 - 300 °C et 5 - 15 MPa).

Tableau 2. Ecoulements de gouttes d'eau dans le CO<sub>2</sub> obtenues à différents rapports de débit pour 10 MPa.

$Q_{CO_2}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$Q_{H_2O}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	Rapport	Ecoulement
0,005	0,005	1	
0,05	0,005	10	
0,1	0,005	20	

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le régulateur de pression modèle EB1ULF1 d'Equilibar avec une membrane en PTFE, de 1,6 mm d'épaisseur, permettant de réguler de très faibles débits, *i.e.* jusqu'à 0,01 mL.min<sup>-1</sup>. La résistance à la pression peut atteindre 34,4 MPa. Afin de valider l'utilisation de ce régulateur, nous avons effectué un écoulement de gouttes de solution aqueuse d'un colorant bleu dans une phase continue de CO<sub>2</sub> à 10 MPa (cf. Tableau 2). Nous pouvons observer à travers les tubes en HPFA et en Radel<sup>®</sup> que la taille des gouttes reste constante pour un rapport de débit fixé entre celui du CO<sub>2</sub> et celui de l'eau. Lors de l'augmentation de ce rapport de débit, la distance entre deux gouttes successives augmente également témoignant du bon respect des débits imposés à cette pression de travail.

Concernant la taille de gouttes, une légère diminution de leur diamètre est observée. Le point positif concerne la stabilité de l'écoulement où la distance entre les gouttes ainsi que le respect de leur taille tout au long de l'expérimentation.

Concernant maintenant la réalisation de la polymérisation dans un tel dispositif, l'augmentation de la viscosité de la solution et/ou la formation de précipités solides au cours de la réaction peut engendrer des problèmes d'écoulement jusqu'à boucher le système de régulation. C'est pourquoi, la sortie du microréacteur sera connectée à un réacteur piston composé de deux compartiments et non pas directement au régulateur de pression (cf. Figure 12). Le réacteur piston utilisé dans notre cas, possède un volume de 250 mL (HIP, modèle TOC7-20). Ainsi, seul le compartiment ne contenant que de l'eau pure est connecté au régulateur, le piston assurant la continuité de l'écoulement.

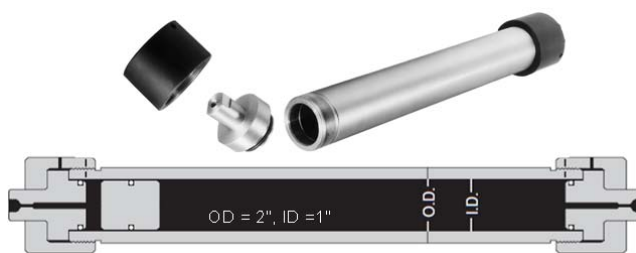


Figure 12. Réacteur en piston.

#### 2.3.3 Échantillonnage

Un système d'échantillonnage est mis en place en sortie de la partie « microréacteur ». Il fonctionne dans des gammes de pression et de température comprises entre 1 et 34,4 MPa et 1 et 75 °C respectivement. L'objectif est de pouvoir prélever sous pression, afin de ne pas perturber l'écoulement dans le réacteur, un volume connu du milieu réactionnel. Dans ce but, une électrovanne de type Valco, modèle EUDA-C6UW de VICI, ainsi qu'une pompe HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance) 1100 série d'Agilent et un régulateur de pression à pointe BP-2080 de Jasco (noté BPR sur la Figure 13) sont utilisés. Les pompes HPLC et le BP-2080 servent à mettre la partie « régulation & prélèvement » dans les mêmes conditions de pressions que la partie « microréacteur ».

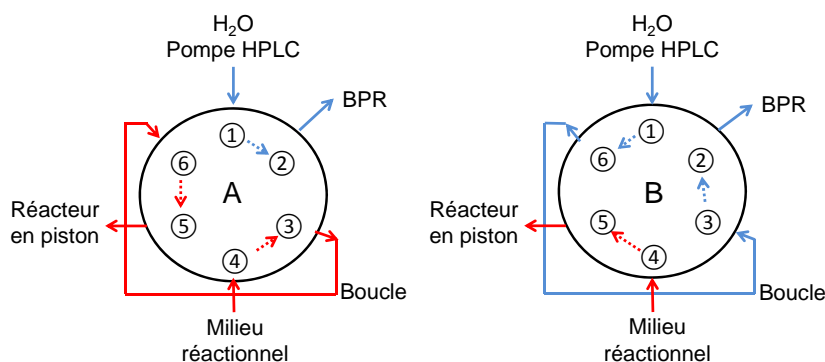


Figure 13. Schéma des circuits fluidiques selon que la vanne d'échantillonnage soit en position « prélèvement » (A, à gauche) ou en position « récupération » (B, à droite).

Cette vanne d'échantillonnage possède 6 ports d'entrée et de sortie pour 2 positions A et B telles que représentées sur la Figure 13. Une boucle en Radel® de volume connu ayant une tenue en pression de 30 MPa relie les ports 3 et 6. En position A, *i.e.* quand le fluide issu de la partie « microréacteur » s'écoule dans la boucle de prélèvement, le milieu réactionnel entre dans la vanne par le port 4 et sort par le port 5 pour remplir la partie supérieure du réacteur en piston décrit dans le partie 2.3.2. Le fluide vecteur servant à mettre la partie « régulation & prélèvement » en condition entre par le port 1 et sort en direction du BP-2080 par le port 2. Lorsque la boucle est remplie par le milieu réactionnel, un commutateur électrique bascule l'électrovanne en position B. Dès lors, le contenu dans la boucle est poussé par le fluide vecteur afin de le collecter à la sortie du BP-2080.

## **2.4 Montage expérimental**

Le schéma et la photographie du montage global conçu au laboratoire pour ce travail de thèse sont présentés sur les figures 14 et 15.

La partie « injection » comporte essentiellement une pompe seringue pour le CO<sub>2</sub>, un réservoir d'azote à haute pression, deux récipients contenant les solutions réactionnelles purgées et deux systèmes de débitmètre massique couplé à une vanne. Le CO<sub>2</sub> est condensé et ensuite compressé dans la pompe seringue avant l'injection.

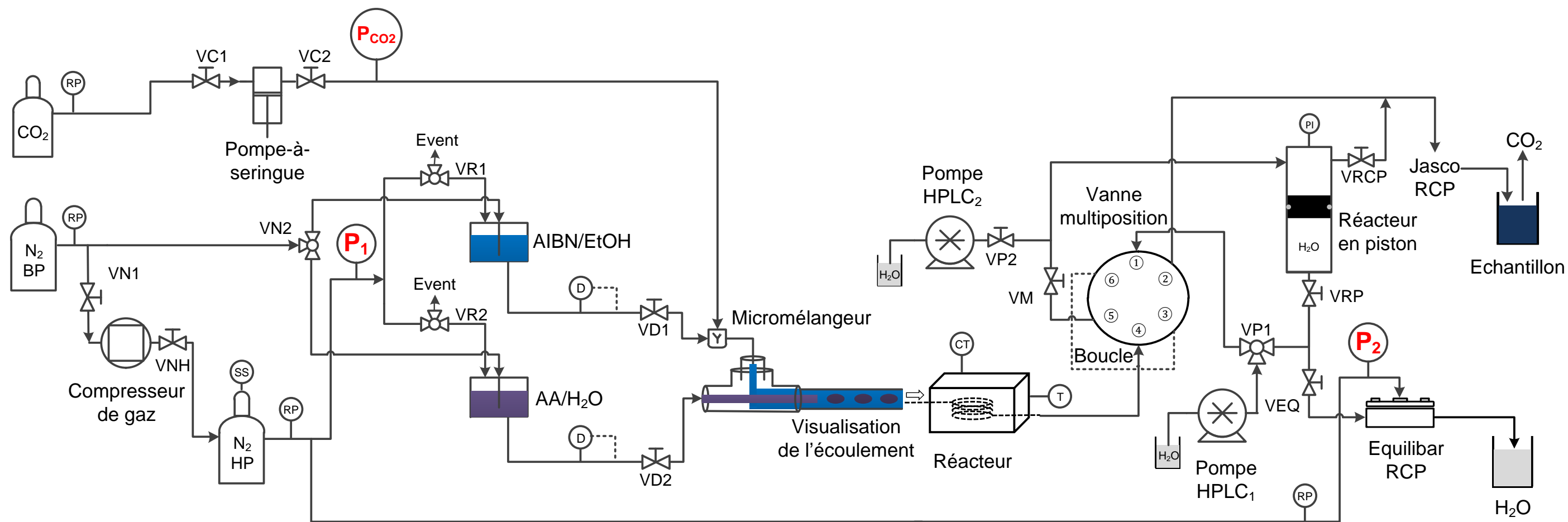
La partie « microréacteur » est composé d'un micromélangeur, d'un générateur de gouttes et d'une zone de visualisation ainsi que du réacteur tubulaire inséré dans le chauffe-colonne.

Enfin, la partie « régulation & échantillonnage » comprend plusieurs équipements : une vanne multipositions munie d'une boucle de prélèvement, d'une régulation de pression primaire constituée d'une pompe HPLC, du réacteur piston et du régulateur de pression membranaire (Equilibar), ainsi qu'une régulation secondaire pour la mise en condition de la partie « régulation & échantillonnage » constituée d'une pompe HPLC et d'un régulateur de pression à pointeau (Jasco). La partie inférieure du réacteur piston peut être conditionnée par la pompe HPLC n°1, et celle supérieure par la pompe HPLC n°2.

Les pressions sont suivies durant toute l'expérience via une interface développée avec le logiciel LabVIEW.



Figure 14. Schéma complet du montage expérimental.



Notation	Description	Notation	Description
BP	Basse pression	PI	Indicateur de pression
CT	Contrôleur de température	RCP	Régulateur de contre-pression
D	Contrôleur de débit massique	RP	Régulateur de pression
HP	Haute pression	SS	Soupape de sécurité
P	Capteur de pression	T	Sonde de température



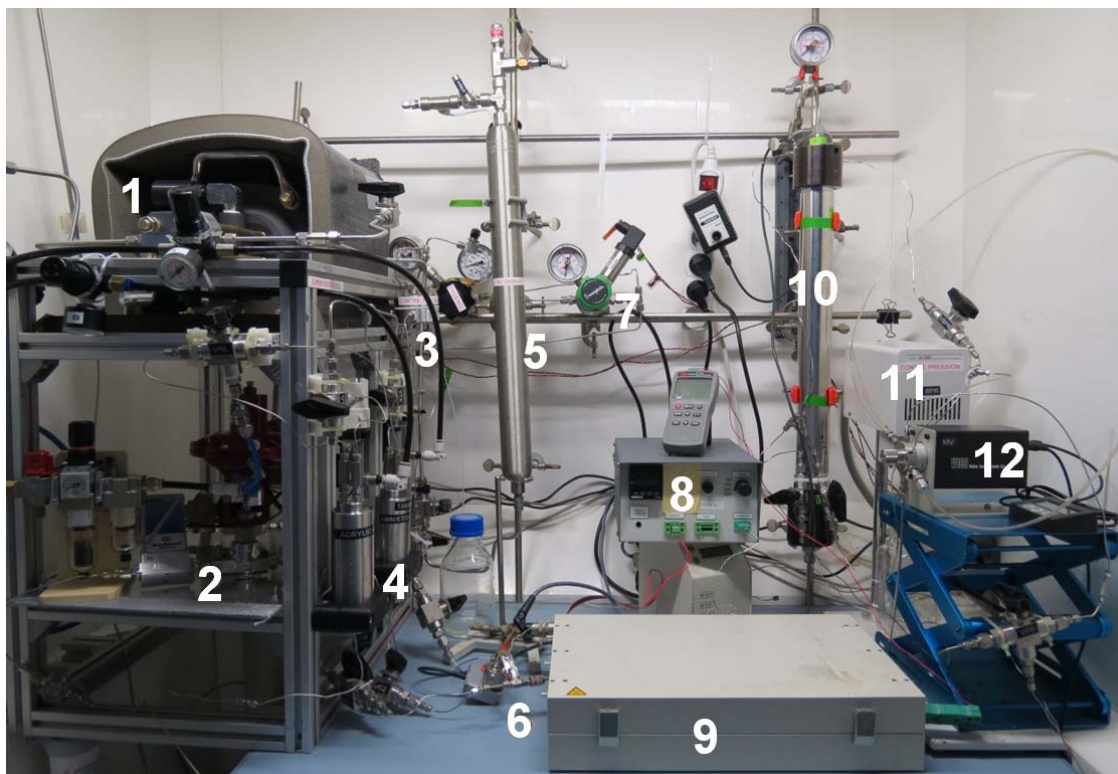


Figure 15. Photo du montage expérimental.

- 1) Compresseur de gaz
- 2) Débitmètres massiques et leur vanne
- 3) Régulation de contre-pression (Equilibar)
- 4) Réservoirs sous pression de réactifs
- 5) Bouteille d'azote haute pression
- 6) Micromélangeur puis génération des gouttes par jonction en T dans des capillaires imbriqués
- 7) Capteur de pression
- 8) Régulateur de température
- 9) Chauffe-colonne
- 10) Réacteur en piston
- 11) Régulateur de contre-pression (Jasco)
- 12) Vanne et boucle d'échantillonnage



### 3 Caractérisation du système

#### 3.1 Taille des gouttes

La taille des gouttes formées au sein de notre dispositif microfluidique est directement liée aux conditions de débit mais également au transfert de matière à l'interface de la goutte liquide et du milieu supercritique. Expérimentalement, le volume des gouttes ( $V_g$ ) peut être calculé par le rapport du débit de la phase dispersée ( $Q_d$ ) sur la fréquence ( $f$ ) :

$$V_g = \frac{Q_d}{f} \quad \text{Equ. 2}$$

Nous avons mis en œuvre l'écoulement de gouttes d'une solution aqueuse à 10 % massique d'AA dans une phase continue de CO<sub>2</sub> contenant 10 % en masse d'éthanol. Cette dernière phase est à l'état liquide aux vues des conditions de pression et température : 15 MPa et 25 °C. Les débits des phases continue et dispersée sont 48,6 et 2,8 μL.min<sup>-1</sup> respectivement. L'évolution de la taille d'une goutte de la solution aqueuse dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol à l'état liquide à différents temps de séjour est représentée sur la Figure 16. La taille et *in fine* la forme des gouttes restent quasiment constantes durant le temps d'observation. Dans ces conditions, la fréquence de formation des gouttes est de 3 gouttes/min et le volume d'une goutte est 0,93 μL.

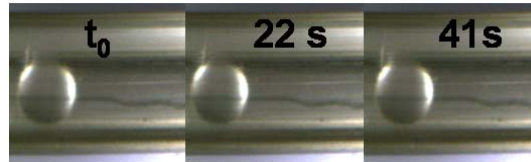


Figure 16. L'écoulement en goutte d'eau dans le CO<sub>2</sub> à 15 MPa et à température ambiante.

Le système de visualisation utilisé permet d'obtenir des informations sur les gouttes selon deux dimensions seulement. Un traitement d'images est effectué pour obtenir les dimensions caractéristiques des gouttes, *i.e.* leur longueur  $L$  et diamètre  $d_g$ . Ces grandeurs physiques dépendent de la forme des gouttes. Trois situations sont schématisées selon les modèles suivants :

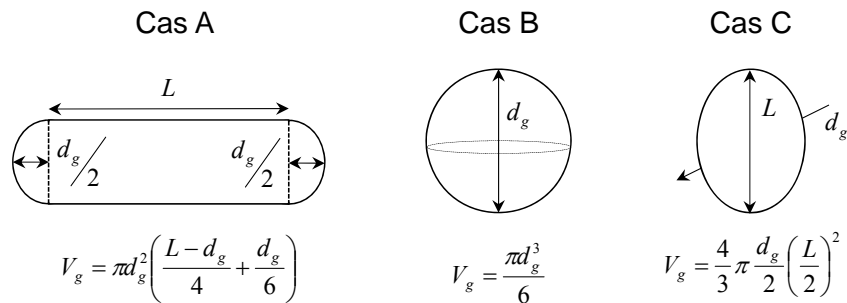


Figure 17. Schématisation de la forme d'une goutte et calcul de leur volume respectif.

Dans le cas A, on suppose que la goutte est un sphéro-cylindre de longueur  $L$  et de diamètre  $d_g$ . Le volume est donc considéré comme la somme de celui d'un cylindre et celui d'une sphère. Dans le cas B, la goutte est considérée comme une sphère de diamètre  $d_g$ . Quand la longueur des gouttes est inférieure à son diamètre, la goutte prend la forme d'un ellipsoïde.

Dans notre cas, les gouttes sont plutôt en forme de sphère. En prenant en compte le diamètre extérieur du capillaire Radel® (3,18 mm), la valeur de  $L$  et  $d_g$  a pu être estimée. Ainsi, le volume de la goutte calculé est de 1,1  $\mu\text{L}$ . Nous pouvons constater que les valeurs de volumes obtenues grâce au rapport du débit de la phase dispersée sur la fréquence et par analyse d'images sont très voisines (0,93 contre 1,1  $\mu\text{L}$ ) révélant la bonne maîtrise des débits imposés.

### 3.2 Vitesse des gouttes

Durant l'écoulement de gouttes dans une phase continue, la vitesse des gouttes peut être accélérée due à la présence d'un film de lubrification de la phase continue situé entre la paroi du canal et les gouttes. L'épaisseur de ce film dépend de nombre capillaire  $Ca$  qui représente l'importance de l'effet visqueux sur l'effet interfacial. En microfluidique,  $Ca$  est inférieur à 1, par conséquent, l'effet interfacial est prépondérant par rapport à l'effet visqueux du milieu. Plus  $Ca$  est petit, plus les interfaces des fluides tendent vers une forme sphérique afin de minimiser l'interface. Dans le cas où  $Ca < 0,01$ , l'épaisseur de l'interface peut atteindre une valeur proche de 1 à 5 % de la moitié de la hauteur du canal, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse des gouttes. Pour un canal circulaire, la relation entre cette augmentation de la vitesse et  $Ca$  est la suivante [10] :

$$\frac{v_d - v_{ext}}{v_d} \propto Ca_d^{2/3} \quad \text{et} \quad Ca_d = \frac{\eta_c \times v_d}{\gamma} \quad \text{Equ. 3}$$

où  $v_d$  est la vitesse de gouttes ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $v_{ext}$  la vitesse moyenne du fluide porteur ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $\eta_c$  la viscosité de fluide porteur ( $\text{Pa.s}$ ) et  $\gamma$  la tension superficielle ( $\text{N.m}^{-1}$ ).

Nous pouvons estimer la valeur du nombre capillaire afin d'évaluer l'importance de cette augmentation de vitesse dans notre cas. Par exemple, la viscosité du  $\text{CO}_2$  est de  $3,48.10^{-5} \text{ Pa.s}$  à 15 MPa et 75 °C. Le débit de la phase dispersée est de l'ordre de 0,005  $\text{mL.min}^{-1}$  pour un canal dont la section est de 0,0046  $\text{cm}^2$ , engendrant une vitesse de goutte très faible. De plus, la tension interfaciale entre l'eau et le  $\text{CO}_2$  est faible et diminue avec la pression. La Figure 18 montre les valeurs de la tension interfaciale eau- $\text{CO}_2$  en fonction de la pression obtenues par Chun et Wilkinson [11]. Nous pouvons constater que la tension interfaciale est de l'ordre de 30  $\text{mN.m}^{-1}$  à 150 MPa et 71 °C. Cette valeur est faible devant la tension interfaciale eau-air (72  $\text{mN.m}^{-1}$ ). La faible valeur du nombre capillaire (de l'ordre de  $10^{-7}$ ) témoigne, d'une part, des faibles forces visqueuses du fluide porteur déformant peu les gouttes dont la taille est similaire à celle du canal ; et d'autre part, de la faible vitesse de glissement des gouttes. Ainsi, nous considérons que les gouttes avancent à la vitesse moyenne de l'écoulement.

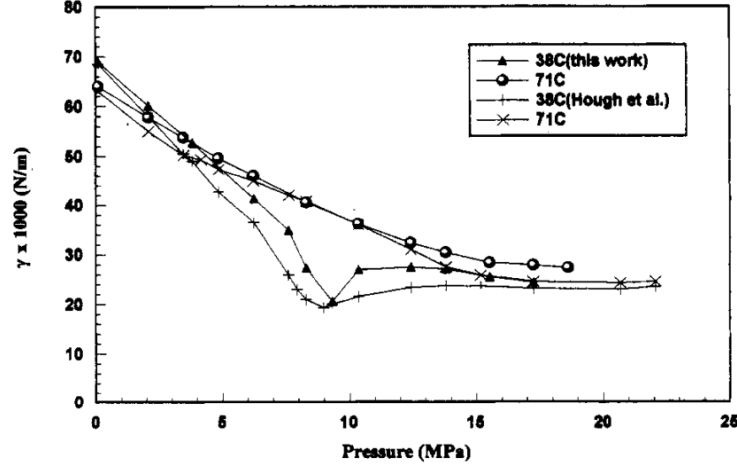


Figure 18. Valeurs de la tension interfaciale eau-CO<sub>2</sub> en fonction de la pression et pour différentes températures.

Expérimentalement, nous pouvons donc calculer la vitesse d'écoulement grâce à l'équation suivante :

$$v = \frac{Q_c + Q_d}{S} \quad \text{Equ. 4}$$

où  $Q_c$  et  $Q_d$  sont les débits volumiques de la phase continue et de la phase dispersée respectivement (mL.min<sup>-1</sup>) et  $S$  la section interne du tube en HPFA (cm<sup>2</sup>).

### 3.3 Transfert de masse

Dans un écoulement diphasique en gouttes, le transfert de matière entre les phases est un paramètre important. Bercic *et al.* [12] ont montré que le transfert de masse à travers le film de lubrification entre la paroi et les gouttes est négligeable par rapport au transfert de masse à travers les interfaces des extrémités des gouttes. Burns *et al.* [13] ont été les premiers à réaliser une analyse quantitative du transfert de masse dans un écoulement diphasique liquide-liquide au sein d'un microcanal. En utilisant une réaction acide-base, ils ont dosé par colorimétrie le transfert de l'acide acétique de la phase kérosène vers la phase aqueuse. L'aire d'échange entre les deux phases se situe principalement aux extrémités des segments aqueux. Cette observation est également confirmée par Harries *et al.* [14] à l'aide d'un modèle numérique. Ainsi, le temps de transfert de masse d'une substance dans une goutte sphérique vers la phase continue est équivalent au temps de diffusion de cette substance du centre vers l'extrémité de la goutte. Aussi, ce temps de diffusion peut être calculé par la relation suivante :

$$t_{diffusion} = \frac{(d_c/2)^2}{D} \quad \text{Equ. 5}$$

où  $d_c$  est le diamètre du canal (m) et  $D$  est le coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Une valeur de  $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  est utilisée pour le coefficient de diffusion de l'AA dissous dans l'eau, valeur généralement utilisée pour définir le coefficient de diffusion d'un soluté moléculaire dans un liquide. De plus, les gouttes obtenues sont sphériques avec un diamètre de  $750 \mu\text{m}$ , un temps de diffusion de 70 s peut donc être estimé. En sachant que le temps de réaction (ou temps de séjour) est compris entre 10 et 60 minutes, la diffusion de l'AA de la phase dispersée vers la phase continue n'est donc pas une étape limitante pour la réaction.

De plus, lorsque l'AA est transféré dans la phase supercritique, son temps de diffusion dans cette phase est réduit de 1 à 2 ordres de grandeur en raison de la valeur plus élevée du coefficient de diffusion dans la phase supercritique (de l'ordre de  $10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

La géométrie de la goutte est aussi un paramètre influent sur le transfert de matière entre les deux phases en question. Il est postulé que plus l'interface spécifique est grande, plus le transfert de masse est efficace. Ainsi pour un milieu donné, des gouttes sphériques sont plus favorables que des « slugs » (segments de liquide sphérocyllindrique) pour le transfert de masse.

## **4 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'outil microfluidique à gouttes nécessaire à la conduite de la polymérisation radicalaire en continu de l'AA dans une phase supercritique. La conception de cet outil totalement nouveau au laboratoire devait respecter un cahier des charges bien défini. Il permet notamment de générer des écoulements segmentés de gouttes de solution aqueuse de monomère portées par une phase continue supercritique contenant l'amorceur de la polymérisation radicalaire. Il est équipé d'une zone de visualisation au niveau de la génération des gouttes et, de par la nature chimique de la surface du réacteur tubulaire, il permet d'éviter le mouillage des gouttes d'eau aux parois. Cet écoulement segmenté est stable en raison du choix des équipements et, selon les débits des différents fluides associés aux dimensions (fixes) du réacteur tubulaire, il est possible d'obtenir des temps de séjour d'une heure au maximum avec la longueur de capillaire utilisée. Cet outil est résistant aux conditions de pression et de température nécessaires à cette synthèse, *i.e.* jusqu'à 25 MPa et 80 °C. Enfin, il permet d'effectuer des prélèvements sans perturbation de l'écoulement.

Nous avons également montré que des gouttes de solution aqueuse, de taille et de forme contrôlées, sont générées dans le  $\text{CO}_2$  liquide. Ces gouttes sont de forme sphérique et leur vitesse de glissement aux parois peut être négligée en comparaison de la vitesse de leur écoulement. Par ailleurs, nous avons évalué que l'ordre de grandeur du temps de transfert de la phase aqueuse vers la phase supercritique est négligeable en comparaison du temps total de la réaction.

Dans le chapitre suivant, cet outil est utilisé pour effectuer les réactions de polymérisation envisagées en étudiant l'effet de paramètres tels que la pression, le temps de séjour et la concentration en AA sur les propriétés des polymères obtenus (masse molaire et distribution de masse molaire).

## **Références bibliographiques**

- [1] R.M. Tiggelaar, F. Benito-López, D.C. Hermes, H. Rathgen, R.J.M. Egberink, F.G. Mugele, et al., Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips, *Chem. Eng. J.* 131 (2007) 163–170.
- [2] S. Marre, Y. Roig, C. Aymonier, Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science, *J. Supercrit. Fluids.* (2011).
- [3] M. Despont, H. Gross, F. Arrouy, Fabrication of a silicon-Pyrex-silicon stack by anodic bonding, *Sensors Actuators A.* 55 (1996) 219–224.
- [4] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, Design and packaging of microreactors for high pressure and high temperature applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11310–11320.
- [5] U. Srinivasan, M. Houston, Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines, *J. Microelectromechanical Syst.* 7 (1998) 252–260.
- [6] S.K. Luther, A. Braeuer, High-pressure microfluidics for the investigation into multi-phase systems using the supercritical fluid extraction of emulsions (SFEE), *J. Supercrit. Fluids.* 65 (2012) 78–86.
- [7] A.S. Utada, E. Lorenceau, D.R. Link, P.D. Kaplan, H.A. Stone, D.A. Weitz, Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device, *Science.* 308 (2005) 537–541.
- [8] A.H. Van Pelt, O.A. Simakova, S.M. Schimming, J.L. Ewbank, G.S. Foo, E.A. Pidko, et al., Stability of functionalized activated carbon in hot liquid water, *Carbon N. Y.* 77 (2014) 143–154.
- [9] W. Chaiwat, R. Gunawan, M. Gholizadeh, X. Li, C. Lievens, X. Hu, et al., Upgrading of bio-oil into advanced biofuels and chemicals. Part II. Importance of holdup of heavy species during the hydrotreatment of bio-oil in a continuous packed-bed catalytic reactor, *Fuel.* 112 (2013) 302–310.
- [10] C.N. Baroud, F. Gallaire, R. Dangla, Dynamics of microfluidic droplets, *Lab Chip.* 10 (2010) 2032–45.
- [11] B. Chun, G. Wilkinson, Interfacial tension in high-pressure carbon dioxide mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4371–4377.
- [12] G. Berčič, A. Pintar, The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 3709–3719.
- [13] J.R. Burns, C. Ramshaw, The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries., *Lab Chip.* 1 (2001) 10–5.

- [14] N. Harries, J.R. Burns, D. a. Barrow, C. Ramshaw, A numerical model for segmented flow in a microreactor, *Int. J. Heat Mass Transf.* 46 (2003) 3313–3322.



# **Chapitre 4**

## **Polymérisation en milieu supercritique**





<b>CHAPITRE 4 POLYMERISATION EN MILIEU SUPERCRITIQUE</b>	<b>113</b>
<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>117</b>
<b>2 POLYMERISATION RADICALEIRE</b>	<b>117</b>
<b>3 PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>120</b>
3.1 MODE OPERATOIRE	120
3.2 DETERMINATION DES CONDITIONS DE POLYMERISATION	121
3.2.1 Zone critique de température et de pression du mélange CO <sub>2</sub> /EtOH	121
3.2.2 Détermination du temps de séjour dans le microréacteur	123
3.3 CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE	125
<b>4 RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>126</b>
4.1 PROCEDURE TYPIQUE DE LA SYNTHESE DE PAA	126
4.2 ANALYSES PAR SEC	127
4.2.1 Effet de la concentration initiale en monomère	128
4.2.2 Effet du temps de séjour	131
4.2.3 Effet de la pression	134
4.3 CONVERSION DES SYNTHESSES	137
4.4 COMPARAISON AVEC MILIEU REACTIONNEL AQUEUX	139
<b>5 CONCLUSION</b>	<b>142</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>144</b>



### 1 Introduction

L'objectif de ce dernier chapitre est de mettre en œuvre et d'étudier la polymérisation radicalaire par précipitation de l'AA en milieu  $\text{scCO}_2$ , en utilisant l'outil microfluidique présenté dans le chapitre précédent. Cet outil microfluidique peut résister à une pression pouvant atteindre 25 MPa pour une température de 80 °C. Il permet de former des gouttes d'eau calibrées contenant le monomère hydrophile (AA/ $\text{H}_2\text{O}$ ) dans la phase continue constituée de l'amorceur dilué dans le mélange EtOH/ $\text{CO}_2$ . Dans le chapitre précédent, nous avons également montré que l'écoulement des gouttes générées dans le microréacteur est stable, avec une taille de gouttes constante tout au long de l'expérimentation. Et suite à l'étude thermodynamique du milieu réactionnel hétérogène, nous sommes maintenant en mesure de pouvoir quantifier la répartition des espèces chimiques entre les phases dispersée (AA/ $\text{H}_2\text{O}$ ) et continue (AIBN/EtOH/ $\text{CO}_2$ ), paramètre essentiel pour la compréhension de la polymérisation dans ce milieu hétérogène liquide/supercritique. Les différents paramètres influençant le processus de polymérisation tels que le temps de séjour, la concentration en AA ainsi que la pression feront l'objet des travaux décrits dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous présenterons de façon générale les différentes étapes importantes d'une polymérisation radicalaire. Ensuite, nous décrirons dans la partie expérimentale les conditions opératoires et les moyens de caractérisation utilisés. Enfin, les résultats obtenus seront présentés puis confrontés aux différents travaux antérieurs afin de tenter de les expliquer et ainsi d'augmenter la connaissance sur ce type de polymérisation.

### 2 Polymérisation radicalaire

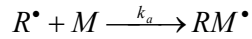
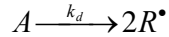
La polymérisation en chaîne est une réaction chimique durant laquelle plusieurs molécules monomères sont additionnées successivement sur une chaîne polymère en croissance. Selon la nature du centre actif qui se propage, différents mécanismes caractérisent cette réaction : 1) la polymérisation radicalaire, où le centre actif est constitué par un radical libre, *i.e.* un électron non apparié, 2) les polymérisations ioniques et 3) la polymérisation par coordination où le centre actif est un complexe de coordination entre une molécule monomère et un métal de transition. Chacun de ces mécanismes est à l'origine d'aspects cinétiques et thermodynamiques qui leur sont propres. Dans ce chapitre, seule la polymérisation radicalaire est revue en détail. En effet, c'est le seul mécanisme de polymérisation possible à ce jour pour l'acide acrylique.

Cette polymérisation, comme toutes réactions en chaîne, est constituée d'une séquence d'au moins trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

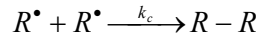
L'amorçage : Cette étape est la première de la réaction en chaîne. Elle permet de générer les radicaux libres  $R^\bullet$  à partir d'un amorceur  $A$ , généralement par activation thermique mais d'autres méthodes d'activation sont possibles, *i.e.* utilisation de rayonnements UV ou  $\gamma$ , amorçage redox, etc. Dans notre cas, il s'agit de la décomposition thermique d'un composé azoïque symétrique (AIBN). Les radicaux primaires issus de l'amorceur sont alors produits par la rupture homolytique des deux liaisons covalentes C-N. Ces radicaux libres ne sont pas stables ; ils ont une durée de vie courte d'environ 0,1 à 1 s. Pendant ce temps court, le radical

## Chapitre 4 Polymérisation en milieu supercritique

primaire peut être additionné sur une molécule monomère. L'étape d'amorçage consiste donc en deux réactions distinctes :



En plus de ces 2 réactions, il existe plusieurs réactions secondaires possibles, comme par exemple la combinaison de deux radicaux primaires :



où  $k_d$ ,  $k_a$  et  $k_c$  sont les coefficients de vitesse respectivement de la décomposition thermique de l'amorceur, de la réaction d'amorçage et de la combinaison des radicaux primaires. Les vitesses correspondantes aux réactions de décomposition thermique de l'amorceur  $v_d$  et d'amorçage  $v_a$  sont les suivantes :

$$v_d = -\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] \quad \text{Equ. 1}$$

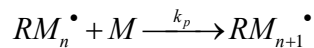
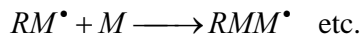
$$v_a = \frac{d[RM^\bullet]}{dt} = k_a[R^\bullet][M] \quad \text{Equ. 2}$$

La décomposition thermique de l'amorceur est l'étape lente ; elle détermine la cinétique globale de l'étape d'amorçage :

$$v_a = f \cdot v_d = 2f \cdot k_d \cdot [A] \quad \text{Equ. 3}$$

avec  $f$ , le facteur d'efficacité correspondant à la proportion d'amorceur qui participe effectivement à la réaction d'amorçage, le reste étant perdu par d'autres réactions comme la combinaison ou la terminaison primaire. Le facteur 2 prend en compte la formation simultanée de deux radicaux  $R^\bullet$  par la décomposition thermique d'une seule molécule d'amorceur.

La propagation : Cette étape est essentielle car c'est au cours de celle-ci que se forme une chaîne polymère de masse molaire élevée. La croissance de la chaîne est effectuée par des additions successives d'un grand nombre de molécules monomères sur le centre actif ; d'abord, l'espèce générée lors de l'étape d'amorçage  $RM^\bullet$  active une molécule monomère  $M$  en transférant le centre actif sur la nouvelle unité monomère créée, et ainsi de suite sur d'autres molécules monomères selon les réactions suivantes :



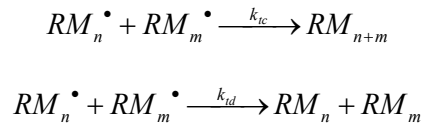
En raison de la très grande réactivité des radicaux libres qui propagent la réaction, le temps nécessaire à la formation d'une chaîne polymère est très court : généralement moins d'une seconde. Ainsi, au vu du très grand nombre de molécules monomères additionnées sur la

## Chapitre 4 Polymérisation en milieu supercritique

chaîne en croissance, en comparaison de la première réaction de cette étape, cette dernière peut être négligée. Par ailleurs, il a été prouvé que le coefficient de vitesse de propagation  $k_p$  est indépendant du degré de polymérisation. En d'autres termes, quel que soit le nombre d'unités monomères constituant la chaîne en croissance, la réactivité du radical reste constante et seule la concentration totale des chaînes en croissance  $[RM_n^\bullet]$ , sans distinction de leur degré de polymérisation, est prise en compte dans la cinétique de polymérisation. Dès lors, la vitesse globale de la réaction de polymérisation  $v_p$  est alors assimilée à la vitesse de propagation, et s'écrit :

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [RM_n^\bullet] \cdot [M] \quad \text{Equ. 4}$$

La terminaison : Etant donné la faible sélectivité des réactions radicalaires, la propagation peut être interrompue simultanément selon des réactions de combinaison ou de dismutation des centres actifs en croissance.



La vitesse de terminaison s'écrit :

$$v_t = -\frac{d[RM_n^\bullet]}{dt} = 2k_t \cdot [RM_n^\bullet]^2 \quad \text{Equ. 5}$$

où  $k_t$  est le coefficient de vitesse de terminaison, correspondant à la moyenne pondérée des coefficients individuels des deux mécanismes de terminaison puisqu'ils ont la même expression cinétique. Le facteur 2 dans l'équation 5 tient compte du fait que la réaction de terminaison provoque la destruction des radicaux par paire. Cependant, ce n'est pas une convention universellement acceptée [1][2].

Selon l'hypothèse de l'état quasi stationnaire, la concentration en chaînes actives durant la polymérisation devient très rapidement constante, c'est-à-dire qu'à l'équilibre il y a autant de  $RM_n^\bullet$  qui disparaissent par terminaison qui se forment par amorçage. Cela entraîne que les vitesses d'amorçage et de terminaison sont égales :

$$v_a = v_t \Leftrightarrow 2fk_d[A] = 2k_t \cdot [RM_n^\bullet]^2 \quad \text{Equ. 6}$$

Alors qu'il est très difficile de mesurer avec précision la très faible quantité de chaînes actives en croissance ( $[RM_n^\bullet] \sim 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ), il est possible de s'affranchir de ce terme dans l'expression de la vitesse de polymérisation car :

$$[RM_n^\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[A]}{k_t}} \quad \text{Equ. 7}$$

Et donc l'équation 4 s'écrit :

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{fk_d[A]}{k_t}} [M] \Leftrightarrow v_p = k_p \sqrt{\frac{1}{2k_t}} [M] (v_a)^{1/2} \quad \text{Equ. 8}$$

La vitesse globale de la réaction de polymérisation  $v_p$  et donc essentiellement déterminée par la vitesse d'amorçage.

La longueur de chaîne cinétique ( $\lambda$ ) est définie comme étant le nombre moyen de molécules monomères consommées par centre actif initial  $R^\bullet$ . Elle est donc égale au rapport de la vitesse de propagation à celle d'amorçage (ou de terminaison) :

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a} = \frac{v_p}{v_t} \quad \text{Equ. 9}$$

A l'aide des équations 5, 7 et 8,  $\lambda$  s'écrit :

$$\lambda = \frac{k_p [M]}{2(k_t f k_d [A])^{1/2}} \quad \text{Equ. 10}$$

La longueur de chaîne cinétique est directement reliée au degré de polymérisation moyen en nombre notée  $\bar{X}_n$ , *i.e.* le nombre moyen d'unités monomères par chaîne polymère. Si la terminaison s'effectue par combinaison  $\bar{X}_n$  est égal à  $2\lambda$ , alors que dans le cas où la terminaison se produit par dismutation il est égal à  $\lambda$ . Dans tous les cas, la masse molaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  du polymère peut être calculée selon la relation suivante :

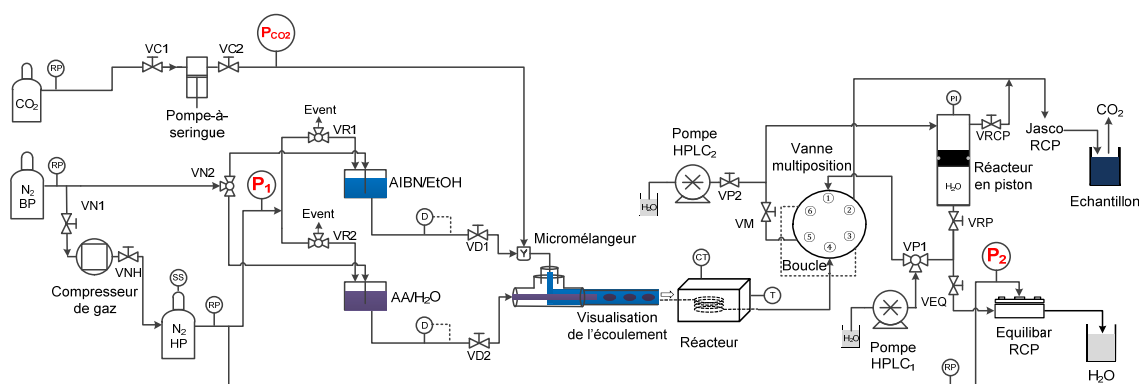
$$\bar{M}_n = M_0 \cdot \bar{X}_n \quad \text{Equ. 11}$$

où  $M_0$  est la masse molaire de l'unité monomère.

## 3 Partie expérimentale

### 3.1 Mode opératoire

Pour une réaction typique, trois pressions sont contrôlées afin d'assurer le bon déroulement de la réaction: 1) la pression de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ), 2) la pression des réservoirs de réactifs ( $P_1$ ) et 3) la pression de référence du régulateur de contre-pression « Equilibar » ( $P_2$ ) (cf. Figure 1). Ainsi, la pression du microréacteur ( $p_r$ ) est déterminée par la pression  $P_2$ . Par ailleurs, la pression  $P_1$  est environ 2 MPa supérieure à la pression  $P_2$  afin d'assurer le bon fonctionnement des deux débitmètres (notés « D » sur la Figure 1). Enfin, la pompe  $\text{CO}_2$  fonctionne en mode « débit constant » avec une pression proche de la pression  $p_r$ . La procédure complète et détaillée décrivant la réalisation d'une expérience typique est présentée dans l'annexe II.



Notation	Description	Notation	Description
BP	Basse pression	PI	Indicateur de pression
CT	Contrôleur de température	RCP	Régulateur de contre-pression
D	Contrôleur de débit massique	RP	Régulateur de pression
HP	Haute pression	SS	Soupape de sécurité
P	Capteur de pression	T	Sonde de température

Figure 1. Schéma du montage expérimental (rappel).

Il est maintenant nécessaire de déterminer les conditions expérimentales appropriées pour la réalisation de la polymérisation de l'AA dans de telles conditions en recherchant 1) la zone critique de température et de pression du mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$ , et 2) le temps de séjour dans le microréacteur.

## 3.2 Détermination des conditions de polymérisation

### 3.2.1 Zone critique de température et de pression du mélange $\text{CO}_2/\text{EtOH}$

Tout d'abord, l'étude thermodynamique présentée dans le chapitre 2 de ce manuscrit a montré qu'il faut travailler avec une concentration faible en éthanol dans le  $\text{CO}_2$ . En effet, il est ainsi possible de limiter des échanges de matière non souhaités entre la phase dispersée  $\text{AA}/\text{H}_2\text{O}$  et la phase continue  $\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{AIBN}$ . La composition de la phase continue supercritique est donc fixée à 10 % massique du mélange  $\text{EtOH}/\text{AIBN}$  dans le  $\text{CO}_2$ . En ce qui concerne les propriétés physiques de cette phase continue, la présence d'AIBN est négligée en raison de sa faible concentration dans la phase continue ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). De la même manière, la présence d'AA provenant de la phase dispersée dans la phase continue est négligée (au maximum  $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Aussi, seul le mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$  est considéré pour décrire les propriétés physiques.

Comme le lieu de la polymérisation radicalaire de l'AA doit être la phase continue, au moins dans ses premiers instants, nous avons donc commencé par déterminer les conditions de pression et de température pour lesquelles le mélange est dans un domaine supercritique.



Dans ce but, nous nous sommes appuyés sur les nombreux travaux de recherches qui ont étudié ce système binaire. A partir des travaux préalablement publiés et de leurs propres mesures, Kariznovi *et al.* [3] ont élaboré une base de données sur les équilibres de phase en fonction de la pression et la température pour 3 alcools différents en présence de CO<sub>2</sub> : méthanol, éthanol et propan-1-ol. Ces données de base sont importantes pour diverses applications, comme l'extraction, la cristallisation ou la purification de composés par ce type de mélange. Toutefois, il n'y a pas dans cette base de données de valeurs de  $p$  et  $T$  compatibles avec nos conditions expérimentales pour la détermination de la densité.

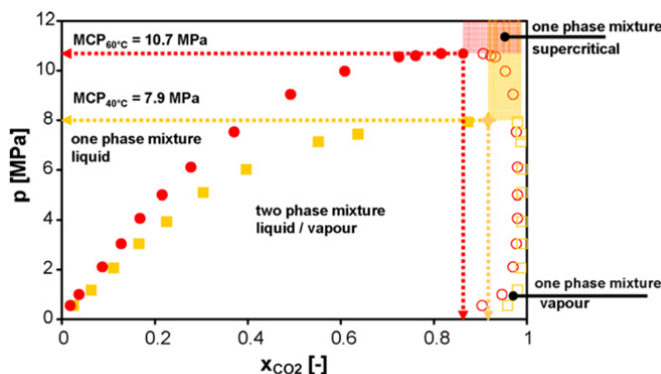


Figure 2. Diagramme de phases du mélange CO<sub>2</sub>/EtOH à 40 et 60 °C [4].

Par ailleurs, Dowy *et al.* [4] ont caractérisé la zone dans l'espace ( $p$ ,  $x_{CO_2}$ ) où le mélange CO<sub>2</sub>/EtOH forme une phase supercritique à 40 et 60 °C, tel que représenté sur la Figure 2. La pression critique du mélange est définie sous la mention « MCP » (Mixture Critical Pressure) et la fraction en CO<sub>2</sub> est exprimée en fraction molaire,  $x_{CO_2}$ .

Nous pouvons observer sur cette figure que la zone où le mélange est dans un domaine supercritique est relativement restreinte. Elles dépendent fortement de la pression et de la température :  $x_{CO_2} > 85\%$  pour  $MCP_{60\text{ °C}} = 10,7\text{ MPa}$  et  $x_{CO_2} > 90\%$  pour  $MCP_{40\text{ °C}} = 7,9\text{ MPa}$ . Cependant, ces données ne nous permettent pas de connaître précisément les coordonnées critiques à partir desquelles le mélange CO<sub>2</sub>/EtOH à 10 % en masse peut être considéré comme un FSC. C'est pourquoi, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Pohler *et al.* [5] qui ont publié le diagramme de phases du mélange CO<sub>2</sub>/EtOH donnant l'évolution de ( $p_c$ ,  $T_c$ ) en fonction du pourcentage massique de CO<sub>2</sub> dans le mélange binaire (cf. Figure 3).

A l'aide de ce diagramme, nous pouvons donc remarquer qu'à 90 % massique en CO<sub>2</sub>, il est impératif de travailler à une température supérieure ou égale à  $T_c$  de 60 °C, et à une pression supérieure ou égale à  $p_c$  de 11,5 MPa. Ainsi, nous devons procéder au préchauffage du mélange à une température de 60 °C avant la formation des gouttes dans le microréacteur afin d'éviter la démixtion du mélange EtOH/CO<sub>2</sub> en présence de la phase dispersée aqueuse.

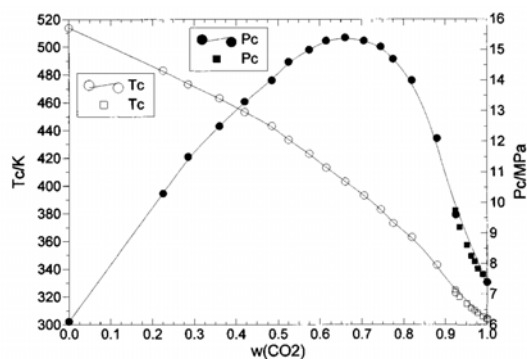


Figure 3. Conditions critiques du système binaire (CO<sub>2</sub> + EtOH) [5].

### 3.2.2 Détermination du temps de séjour dans le microréacteur

Afin de déterminer précisément le temps de séjour dans la zone chauffée de la partie « microréacteur », nous devons connaître la vitesse d'écoulement des gouttes dans le canal en fonction des débits appliqués. En négligeant la vitesse de glissement de ces gouttes sur les parois (voir paragraphe 3.2 du chapitre 3), la vitesse d'écoulement du système diphasique liquide-supercritique dans un canal peut donc être calculée par le rapport du débit total sur la section du canal. Cependant, la détermination de la valeur du débit total de l'écoulement doit prendre en compte les changements de température et de propriétés physico-chimiques des fluides.

En ce qui concerne la préparation en continu de la phase supercritique, deux fluides liquides sont injectés séparément pour se rejoindre dans le micro-mélangeur (cf. Figure 4). Comme présenté précédemment, l'injection de la solution d'AIBN dans l'éthanol est contrôlée à l'aide d'un DM-VR. Nous pouvons négliger la variation de la capacité calorifique  $C_p$  pour de faible concentration en AIBN dans l'éthanol (inférieure à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>).

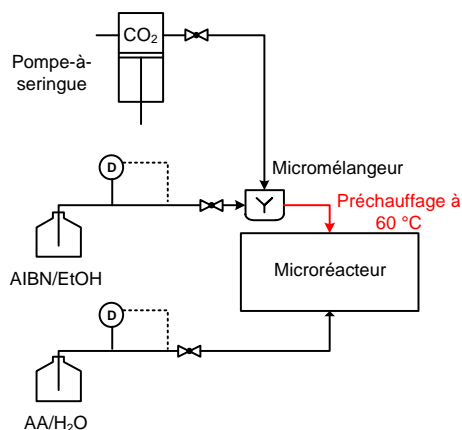


Figure 4. Schéma de la partie d'injection des fluides (rappel).

En ce qui concerne le CO<sub>2</sub>, son débit volumique est contrôlé par une pompe-à-seringue thermostatée à 10 °C. Une expansion volumique du CO<sub>2</sub> se produit lors de son passage du cylindre thermostaté de la pompe vers le réacteur tubulaire chauffé à une température

## Chapitre 4 Polymérisation en milieu supercritique

supérieure, correspondant à la température de la réaction. Il faut donc calculer le débit volumique du mélange qui est effectivement appliqué dans le réacteur tubulaire à la température de réaction ( $T_r$ ) et la pression de réaction ( $p_r$ ).

A l'aide du débit massique ( $Q_m(EtOH)$ ) et de la fraction massique d'éthanol ( $w$ ) dans la phase continue (notée  $\phi_c$ ), nous avons donc :

$$Q_m(\phi_c) = \frac{Q_m(EtOH)}{w} \quad \text{Equ. 12}$$

$$Q_m(CO_2) = Q_m(\phi_c) - Q_m(EtOH) \quad \text{Equ. 13}$$

A 10 °C, le débit volumique ( $Q_v$ ) du  $CO_2$  est :

$$Q_v(CO_2) = \frac{Q_m(CO_2)}{\rho_{CO_2}(10\text{ °C}, p_r)} \quad \text{Equ. 14}$$

Ainsi, il faut connaître la densité ( $\rho$ ) du mélange à  $p_r$  et  $T_r$  afin de calculer le débit volumique de la phase continue :

$$Q_v(\phi_c)(T_r, p_r) = \frac{Q_m(\phi_c)}{\rho_{\phi_c}(T_r, p_r)} \quad \text{Equ. 15}$$

A l'aide d'une cellule haute pression, dont le volume peut être modifié, et couplée à une balance de précision, Pohler *et al.* [5] ont déterminé la densité du  $CO_2$ , de l'éthanol et des mélanges binaires contenant 50, 70, 80, 90 % massique de  $CO_2$ . Cette méthode a été utilisée pour d'autres systèmes binaires : acétone/ $CO_2$ , toluène/ $CO_2$  et pentane/ $CO_2$ . Les mesures sont effectuées à différentes températures comprises entre 50 et 200 °C et à des pressions pouvant atteindre 70 MPa. La densité du mélange EtOH/ $CO_2$  pour un rapport 10/90 en masse, à 75 °C et à 15 MPa est de 0,6113 g.cm<sup>-3</sup>.

Le temps de séjour dans le microréacteur peut donc être défini par la relation suivante :

$$t = \frac{Q_v(\phi_c) + Q_v(\phi_d)}{\frac{\pi d_c^2}{4}} \quad \text{Equ. 16}$$

avec  $d_c$  le diamètre du réacteur tubulaire et  $Q_v(\phi_d)$  le débit volumique de la phase dispersée (AA/ $H_2O$ ).

Après ce travail de détermination de la zone critique de température et de pression du mélange  $CO_2$ /EtOH et du temps de séjour dans le réacteur tubulaire, nous sommes maintenant en mesure d'établir les conditions expérimentales pour la réalisation de la polymérisation de l'AA en milieu supercritique. Ces conditions sont présentées et résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la polymérisation de l'AA sous scCO<sub>2</sub>.

$Q_v$ (mL.min <sup>-1</sup> )			$t_{\text{séjour}}$ (min)
AIBN/EtOH	AA/H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	
5,50.10 <sup>-3</sup>	5,12.10 <sup>-2</sup>	5,19.10 <sup>-2</sup>	14
2,97.10 <sup>-3</sup>	2,77.10 <sup>-2</sup>	2,80.10 <sup>-2</sup>	26,5
1,93.10 <sup>-3</sup>	1,79.10 <sup>-2</sup>	1,82.10 <sup>-2</sup>	41

Les expériences sont réalisées à 75 °C et à deux pressions différentes (15 et 19,5 MPa). Des solutions aqueuses à quatre concentrations différentes en AA sont préparées : 5, 10, 20 et 40 % en masse. L'amorceur AIBN est préparé dans une solution d'éthanol absolu de façon à ce que le rapport des concentrations molaires [AA]/[AIBN] dans la phase supercritique soit de 50 pour toutes les réactions, sachant que la fraction en EtOH dans la phase supercritique reste fixé à 10 % massique pour chaque synthèse. Enfin, trois temps de séjour sont accessibles en conservant les mêmes propriétés physico-chimiques de la phase continue supercritique : 14, 26,5 et 41 minutes.

### 3.3 Caractérisation par Chromatographie d'Exclusion Stérique

La SEC est une technique classique de séparation et d'analyse des polymères. Contrairement aux méthodes de fractionnement de type HPLC basées sur des aspects enthalpiques, cette technique conduit à un fractionnement des chaînes polymères selon leurs tailles, c'est-à-dire selon un critère purement entropique. Ce mécanisme est fonction de la nature chimique et de la structure tridimensionnelle du polymère, de la nature du solvant et de la phase stationnaire, *i.e.* la garniture des colonnes chromatographique, ainsi que de la température. Brièvement, ce type de fractionnement a pour conséquence de retenir les chaînes les plus petites dans les pores calibrés de la phase stationnaire alors que les plus grosses sont éluées plus rapidement. Ainsi, les chromatogrammes obtenus fournissent la distribution de masses molaires de l'échantillon suivant l'ordre des volumes hydrodynamiques des chaînes polymères en solution.

L'appareillage utilisé au laboratoire est constitué de modules Agilent 1100 pilotés par le logiciel OpenLab et couplés à un train de détecteurs comprenant un appareil de diffusion de lumière laser multi-angles Dawn HELEOS II de Wyatt technology, puis d'un réfractomètre différentiel Agilent. La SEC est équipée d'une pré-colonne et de deux colonnes shodex OHpak : dans l'ordre SB-G, SB-806M HQ et SB-802.5 HQ respectivement. Ces colonnes sont thermostatées à température ambiante dans un caisson isotherme afin d'éviter de brusques variations de température en cours d'analyse. L'éluant s'écoulant à un débit constant de 0,6 mL.min<sup>-1</sup> à travers cette phase stationnaire est une solution aqueuse contenant 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>, 100 ppm de NaN<sub>3</sub> et 0,04 mol.L<sup>-1</sup> de tampon phosphate afin de maintenir le pH à 8,0. Avant chaque injection, tous les échantillons sont filtrés avec des

unités de filtration en cellulose régénéré de diamètre de pores égal à 0,45  $\mu\text{m}$ . Le volume d'injection est de 50  $\mu\text{L}$ . Au vu du pH de l'éluant, les grandeurs caractéristiques des chaînes polymères sont déterminées pour des échantillons de PAA en solution sous leur forme base conjuguée, i.e. acrylate de sodium. Ce protocole suit les recommandations publiées par I. Lacik *et al.* [6]. Les masses molaires moyennes en masse,  $\overline{M}_w$ , en nombre,  $\overline{M}_n$ , l'indice de polymolécularité,  $I_p$ , et le rayon de giration moyen en z,  $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ , sont déterminés à l'aide du logiciel Astra 6.1 (Wyatt technology, Corp., USA). Les calculs des masses molaires et des rayons de giration sont réalisés selon la méthode de Zimm sur un domaine angulaire compris entre 50 et 126°. L'incrément d'indice de réfraction ( $dn/dc$ ) du PAA en solution dans l'éluant est égal à 0,157  $\text{mL.g}^{-1}$ . Les détails expérimentaux concernant la caractérisation par SEC sont présentés dans l'annexe II.

## 4 Résultats et discussions

Afin de discuter les résultats de nos synthèses, cette section débute par la présentation de la mise en œuvre d'une réaction de polymérisation typique à l'aide de notre dispositif microfluidique. Il sera notamment présenté la façon dont les échantillons sont récupérés aux trois temps de séjour et analysés par SEC pour en déduire les masses molaires et leur distribution, ainsi que la conversion. Puis, à partir des résultats accumulés nous discuterons des possibles spécificités du procédé en continu mettant en œuvre un milieu hétérogène liquide/supercritique sur la réaction : lieu de la polymérisation, effet de la pression, etc.

### 4.1 Procédure typique de la synthèse de PAA

Une solution aqueuse d'AA à 10 % massique ( $1,39 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et une solution d'AIBN à  $2,96.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'éthanol absolu sont préparées indépendamment et versées dans leur réservoir respectif. Dans ce cas, en tenant compte de la fraction molaire en AA qui est transférée de la phase liquide à celle supercritique, le rapport des concentrations molaires dans la phase supercritique  $[AA]_{sc}/[AIBN]_{sc}$  est égal à 50. Après une purge sous flux d'azote, les solutions liquides sont mises en écoulement dans le dispositif préconditionné à 15 MPa, tout comme le  $\text{CO}_2$  à l'état liquide. A l'aide du micromélangeur et après chauffage à 60 °C, le mélange  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$  contenant l'AIBN devient monophasique sous condition supercritique. Avant d'entrer dans la partie « microréacteur » du dispositif, les gouttes de solution aqueuse d'AA sont générées dans la jonction en T. L'écoulement de gouttes dans la partie « microréacteur » thermostatée à 75 °C permet de réaliser la réaction de polymérisation. Trois temps de séjour (14, 26,5 et 41 min) peuvent être obtenus à l'aide du changement de débit de chaque fluide, sans changer les propriétés physiques de la phase supercritique comme la densité. Ensuite, à chaque temps de séjour, un prélèvement à température ambiante de l'écoulement réactionnel est effectué dans la boucle d'échantillonnage. Nous considérons que la réaction est stoppée lors des prélèvements. En sortant du régulateur de pression (Jasco), le prélèvement est récupéré dans un pilulier et analysé par SEC. Après traitement, deux informations majeures peuvent être obtenues : 1) la quantité de PAA injectée, donc la conversion, et 2) les masses molaires ainsi que l'indice  $I_p$  du PAA.

La masse de PAA injectée peut être déterminée en intégrant l'aire du pic chromatographique obtenue à partir du réfractomètre différentiel, en connaissant le  $dn/dc$  du PAA dans l'éluant. La concentration en PAA dans le prélèvement issu de la synthèse  $[PAA]_p$  correspond ainsi au rapport de cette quantité sur le volume injecté. A partir de cette concentration, comme le volume de prélèvement ( $V_p$ ) issu de la synthèse est connue, la quantité de PAA synthétisé, contenue dans chaque prélèvement, peut être calculée de la façon suivante :

$$m_{PAA} = [PAA]_p \cdot V_p \quad \text{Equ. 17}$$

Ainsi, connaissant le temps de prélèvement ( $t_p$ ) dans la boucle d'échantillonnage et le débit massique de la phase AA/H<sub>2</sub>O, la quantité initiale d'AA dans la phase aqueuse pouvant participer à la réaction ( $m_{AA,0}$ ) peut être déterminée :

$$m_{AA,0} = Q_m(AA/H_2O) \cdot t_p \quad \text{Equ. 18}$$

Enfin, la conversion en pourcentage ( $F$ ) de l'AA en PAA est obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$F = \frac{m_{PAA}}{m_{AA,0}} \cdot 100 \quad \text{Equ. 19}$$

## 4.2 Analyses par SEC

Dans cette partie, nous allons discuter de l'influence des différents paramètres expérimentaux (concentration en monomère, temps de séjour et pression) sur la masse molaire et la polymolécularité des PAA obtenus.

Tableau 2. Conditions expérimentales mises en œuvre pour la synthèse à 26,5 min de temps de séjour.\*

N°	$[AA]_{initiale}$		$[AA]_{sc}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[AIBN]_{initiale}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[AIBN]_{sc}$ (mol.L <sup>-1</sup> )
	% massique	(mol.L <sup>-1</sup> )			
2	5	0,69	$5,71 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
5	10	1,39	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$2,96 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-4}$
8	20	2,78	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$
11	40	5,56	$4,57 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$9,16 \cdot 10^{-4}$

\* Les débits massiques des solutions liquides AA/H<sub>2</sub>O et AIBN/EtOH sont respectivement  $2,77 \cdot 10^{-2}$  et  $2,97 \cdot 10^{-3}$  g.min<sup>-1</sup> ; le débit du CO<sub>2</sub> est  $2,80 \cdot 10^{-2}$  mL.min<sup>-1</sup> ; la température et la pression de réaction sont 75 °C et 15 MPa respectivement. Les concentrations molaires initiales en AA et AIBN sont choisies de façon à ce que le rapport  $[AA]_{sc}/[AIBN]_{sc}$  soit toujours égal à 50.

#### 4.2.1 Effet de la concentration initiale en monomère

Quatre synthèses sont réalisées pour des concentrations en AA comprises entre 5 % et 40 % massique, avec à chaque fois un rapport molaire monomère sur amorceur égal à 50 dans la phase supercritique. Les autres paramètres expérimentaux sont fixés afin que, d'une part les grandeurs physiques comme la densité et la viscosité de la phase supercritique soient comparables d'une synthèse à une autre, et d'autre part, de façon à ce que le temps de séjour soit le même pour chaque synthèse, *i.e.* 26,5 min (cf. Tableau 2).

Chaque échantillon prélevé en fin de synthèse est directement analysé par SEC. Ainsi, l'évolution de la distribution des masses molaires en fonction de la concentration initiale en AA pour ces 4 synthèses peut être étudiée (cf. Figure 5).

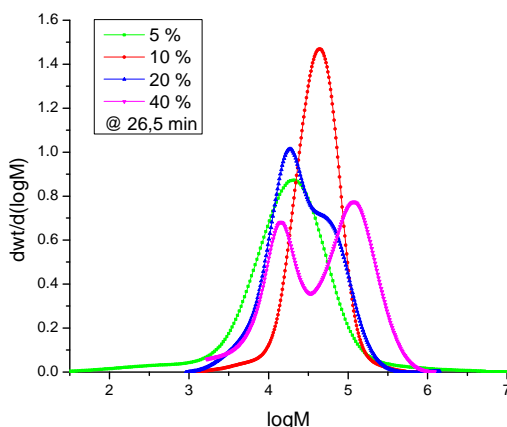


Figure 5. Distributions de masses molaires pour un temps de séjour à 26,5 min et à différentes concentrations initiales en AA.

Nous pouvons observer qu'à des concentrations en AA inférieures à 10 %, la masse molaire du polymère obtenue augmente selon une distribution monomodale (cf. tracés vert et rouge de la Figure 5). En revanche, lorsque la concentration en AA atteint 20 %, le système devient plus complexe avec l'apparition d'une seconde population de masse molaire moins élevée (tracé bleu de la Figure 5). De plus, comme nous pouvons l'observer sur le tracé magenta de la Figure 5, correspondant à une concentration initiale en AA de 40 %, l'écart entre les masses molaires « au pic » de ces deux populations augmente. En d'autres termes, la masse molaire de la population de plus faible masse molaire diminue alors que celle de la population de plus forte masse molaire augmente.

En effet, l'évolution d'une distribution monomodale à bimodale a déjà été observée par Saraf *et al.* [7] lorsqu'ils ont étudié la polymérisation par précipitation du fluorure de vinylidène (VDF) dans le  $scCO_2$  (cf. Figure 6). Ils ont également étudié l'influence du temps de séjour et de la température sur la polymérisation en utilisant un réacteur CSTR. Suite à cette étude, Ahmed *et al.* [8][9] ont proposé un modèle homogène sur la cinétique de synthèse du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) en considérant que le milieu  $scCO_2$  est le seul lieu de polymérisation. Une notion de « longueur de chaîne critique » du PVDF est utilisée. Lorsque la longueur de chaîne du PVDF est supérieure à la longueur de chaîne critique, la réduction

de la vitesse de terminaison due à la limitation par diffusion engendre une bimodalité de la distribution des masses molaires du polymère.

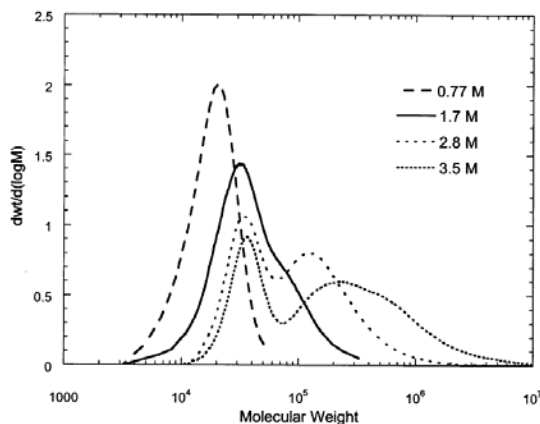


Figure 6. Effet de la concentration en monomère sur les distributions de masses molaires du PVDF [7].

Une autre hypothèse basée sur un modèle hétérogène a été proposée par Mueller *et al.* afin d'expliquer ce phénomène [10]. Ce modèle a été établi lorsqu'ils ont étudié la cinétique de polymérisation en dispersion du MMA dans le  $scCO_2$  [11]. Ils ont supposé qu'il y avait deux lieux de réaction : un dans la phase riche en  $CO_2$  et un autre au niveau de la formation des précipités de polymères. Dans leur étude, les courbes de conversion en fonction du temps de réaction montrent qu'aucune accélération de la vitesse de réaction n'est observée dans le cas de faibles concentrations en monomère, expliquant que la polymérisation a principalement lieu dans la phase riche en  $CO_2$ . En revanche, lorsque la concentration en monomère augmente, le lieu de la réaction se déplace vers la phase dispersée, c'est-à-dire vers les précipités de PMMA « gonflés » de monomères. Une accélération de la vitesse de polymérisation est ainsi observée dû à l'effet de gel local dans les précipités, entraînant l'apparition d'une distribution bimodale.

En première approximation, il serait tentant de conclure que ce qui a été reporté dans les cas de la polymérisation radicalaire par précipitation dans le  $scCO_2$  du VDF ou du MMA, peut être transposé à la synthèse de PAA en milieu supercritique. Cependant, les profils chromatographiques obtenus par diffusion de la lumière des PAA synthétisés pour des concentrations initiale en AA à 20 % et 40 % montrent une intensité diffusée élevée pour la population de faible masse molaire (cf. Figure 7). Cette intensité élevée est anormale pour cette gamme de masses molaires. En effet, le temps d'élution du PAA à 26,5 min correspond à celui obtenu dans les mêmes conditions avec un POE étalon de masse molaire de  $5\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Or ce dernier, à même concentration et pour une valeur de  $dn/dc$  proche, ne montre aucun signal significatif en diffusion de lumière. Ceci pourrait témoigner de la présence de particules de petite taille et de forte masse molaire ou d'une élution anormale en raison de la nature complexe du milieu analysé. En effet, celui-ci est constitué de plusieurs composés : le PAA sous sa forme base conjugué, mais également de reste non négligeable d'éthanol et d'AA non éliminés lors de la récupération de l'échantillon, ainsi que des composés en solution dans l'éluant, *i.e.* le nitrate de sodium, l'azoture de sodium et le tampon phosphate. Or, l'analyse par SEC en milieu aqueux est sensible à la présence de substances



capables de créer des liaisons ioniques ou hydrogènes avec l'analyte, *i.e.* la substance dont on cherche à déterminer les propriétés, et/ou la phase stationnaire et/ou d'autres impuretés. Ces interactions peuvent alors modifier le mécanisme de séparation, c'est-à-dire de ne plus suivre un processus purement entropique, et entraîner une élution anormale.

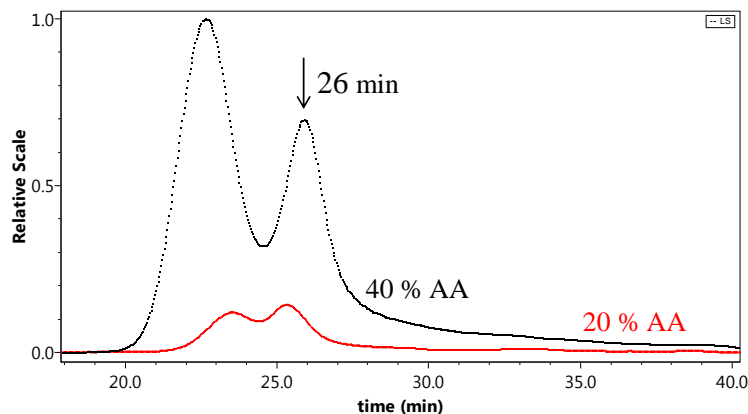


Figure 7. Signaux de la diffusion de la lumière en fonction du temps d'élution pour des concentrations initiales en AA de 20 % et 40 %.

Si nos échantillons sont effectivement trop concentrés, ou pollués par la présence en grande quantité d'AA et d'éthanol, pour être analysés en SEC directement en sortie du dispositif de synthèse microfluidique, alors leur purification doit permettre d'observer un changement significatif dans les chromatogrammes.

En effet, la quantité injectée de l'échantillon est un des paramètres opératoires parmi les plus importants pour l'analyse par SEC : plus la quantité injectée en polymère est importante, plus la charge en analyte dans les pores de la phase stationnaire est importante, et le cas échéant cette charge peut dépasser la capacité de séparation du gel poreux. Ce phénomène a pour conséquence d'augmenter le volume (ou le temps) de rétention de l'échantillon. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la masse molaire de l'échantillon est élevée. Par ailleurs, bien que la pratique courante de la SEC soit aisée, il est commun d'observer des pics dit « de solvants » en fin d'élution. Il s'agit souvent d'impuretés moléculaires ou ioniques, *i.e.* des sels en milieu aqueux, accompagnant l'analyte. La présence d'AA et d'EtOH a été observée aux volumes d'élution de 19,2 mL et 24,6 mL respectivement. Les échantillons de PAA prélevés, contenant en grande quantité du monomère AA et du co-solvant de synthèse EtOH, sont donc purifiés par 5 « centrifugation-dialyse » successives dans de l'eau pure. Puis, les PAA purs sont obtenus après lyophilisation. Suite à cette opération, les PAA sont à nouveau mis en solution dans l'éluant de la SEC afin d'avoir une concentration d'environ 1 mg.mL<sup>-1</sup>. Tous les détails concernant les étapes de récupération, purification et de préparation des échantillons sont décrits en annexe II.

L'évolution de la distribution des masses molaires des échantillons purifiés sont présentés dans la Figure 8. Le résultat le plus marquant est la totale disparition de la bimodalité pour les concentrations initiales en AA de 20 et 40 %. Cette observation confirme l'effet déterminant de la pureté et de la concentration de l'échantillon sur les profils chromatographiques obtenus par SEC en phase aqueuse. A partir de ces nouvelles analyses, nous observons un tout autre

comportement : toutes autres choses égales par ailleurs, la masse molaire de l'échantillon augmente en fonction de la concentration initiale en AA. Par ailleurs, cette fois l'indice de polymolécularité des échantillons est en moyenne de 1,6 contre 3,1 avant purification et remise en solution. Ce phénomène peut être dû à l'ajustement de la concentration en analyte par rapport à la capacité de séparation des colonnes chromatographiques.

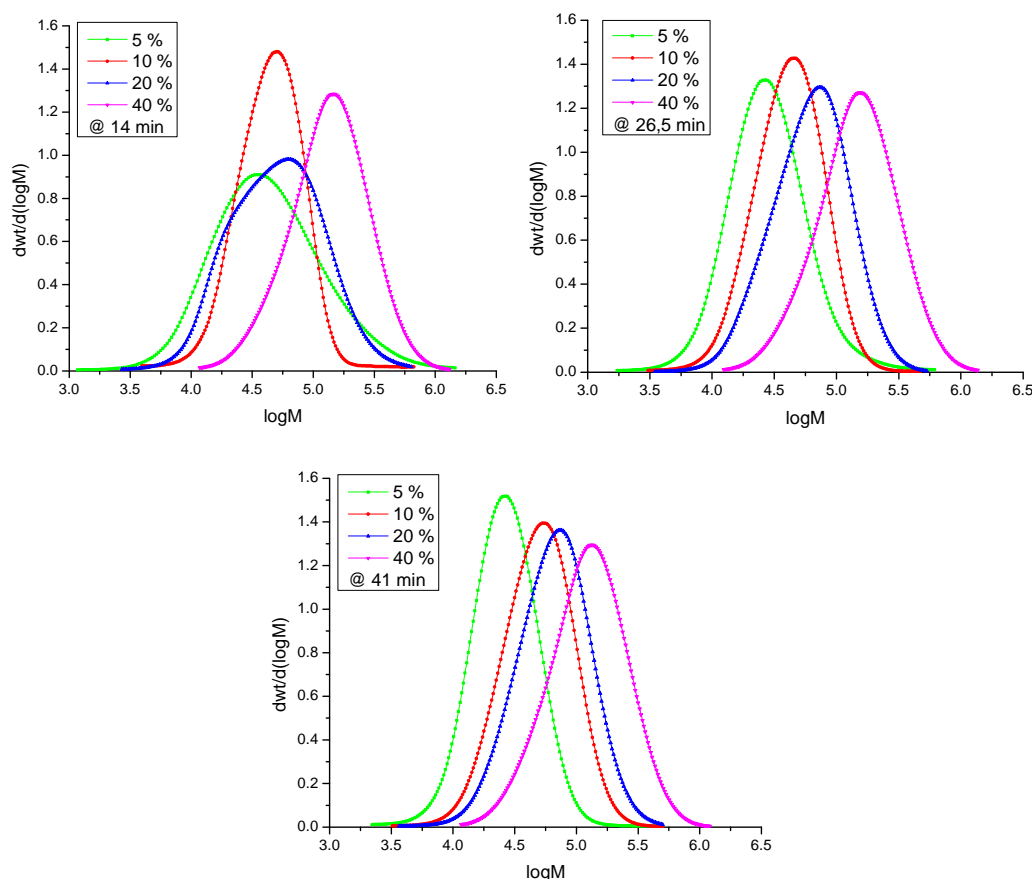


Figure 8. Effet de la concentration initiale en AA sur les distributions de masses molaires des PAA obtenus à des temps de séjour de 14, 26,5 et 41 min.

#### 4.2.2 Effet du temps de séjour

Afin d'étudier l'effet du temps de séjour sur la distribution des masses molaires selon la concentration initiale en AA, quatre séries de synthèse sont réalisées, *i.e.* pour des concentrations en AA comprises entre 5 % et 40 % massique et selon les trois temps de séjour définis préalablement. A nouveau et pour les mêmes raisons, les autres paramètres expérimentaux restent constants. Les courbes de distribution des masses molaires sont présentées sur la Figure 9.

Tout d'abord, nous pouvons constater que les courbes à 5 % et 20 % obtenues pour un temps de séjour de 14 min montrent une distribution relativement large. Nous pouvons expliquer cette observation par un temps insuffisamment élevé pour stabiliser la température dans le microréacteur avant l'injection des réactifs. Par contre, pour les autres courbes, nous

constatons que quelle que soit la concentration initiale en AA, les distributions des masses molaires sont quasiment identiques aux incertitudes près lorsque le temps de séjour augmente. En revanche, nous observons un net changement de l'allure de la distribution en fonction de la concentration initiale en AA : de gaussienne, la distribution devient dissymétrique, montrant une trainée de plus en plus importante aux faibles masses molaires.

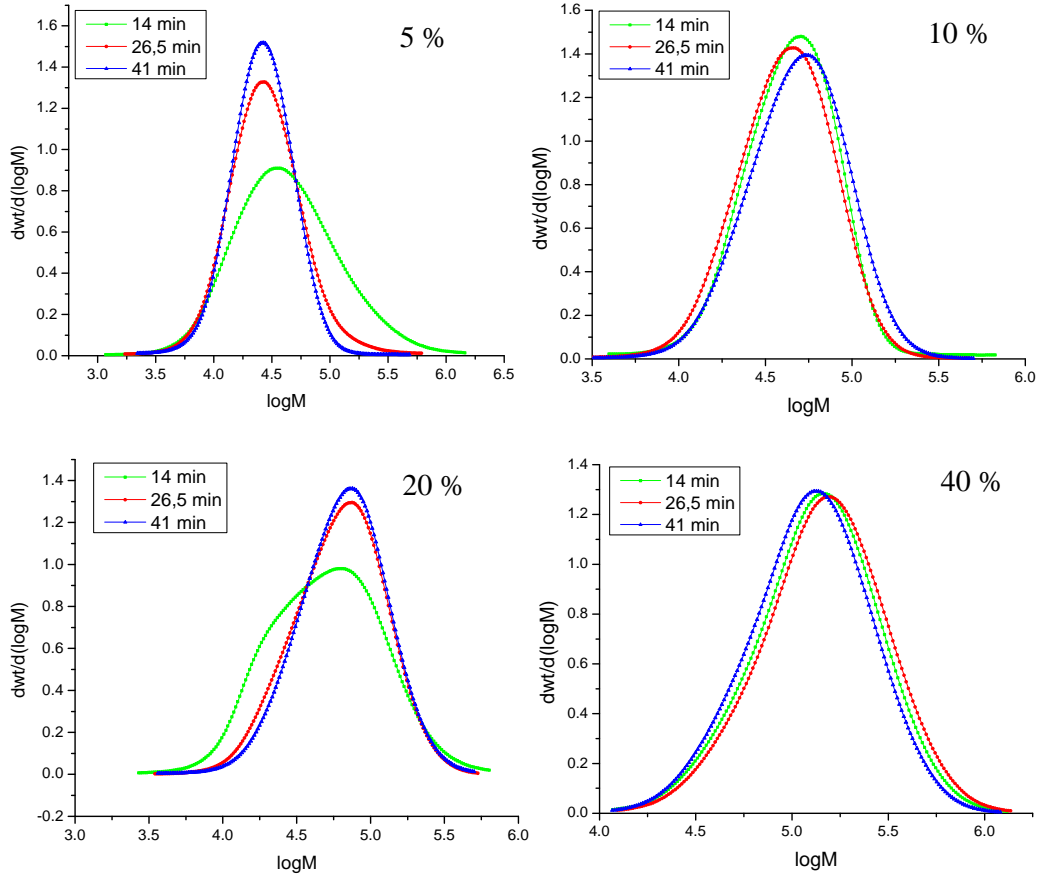


Figure 9. Distributions de masses molaires des PAA obtenus selon différentes concentrations initiales en AA (5 %, 10 %, 20 % et 40 %) à différents temps de séjour.

Généralement la longueur de chaîne cinétique  $\lambda$  en polymérisation radicalaire diminue en fonction du temps de séjour. En effet,  $\lambda$  est défini comme le rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse d'amorçage (cf. équation 10). Aux faibles conversions obtenues, la vitesse d'amorçage dépend de la concentration en amorceur  $[AIBN]$ , qui diminue peu, et du produit de  $f$  avec  $k_d$  qui est peu influencé par le milieu supercritique très peu visqueux, d'autant plus que la décomposition thermique de l'AIBN est une réaction monomoléculaire. Si on considère que la vitesse d'amorçage reste constante tout au long de la réaction, ce n'est pas le cas de la vitesse de propagation. Si nous considérons le cas d'un réacteur discontinu,  $v_p$  diminue au cours de la réaction de polymérisation en raison de la diminution de la concentration en monomère. Par conséquent, la masse molaire du polymère qui dépend de  $\lambda$  diminue.

Cependant, notre dispositif de synthèse microfluidique fonctionne de façon différente et le raisonnement précédent ne peut s'appliquer. En effet, la concentration en AA dans la phase supercritique dépend de la vitesse de transfert du monomère de la phase dispersée vers la phase continue (cf. Figure 10). Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 3, le temps caractéristique de transfert est de l'ordre de 70 s. Ce dernier est bien inférieur au temps de séjour dans le microréacteur. Nous pouvons considérer, en première approximation, que la concentration en AA dans la phase supercritique reste constante tout au long de la réaction. Il est raisonnable d'envisager que  $v_p$  varie peu et que  $\lambda$  reste constante.

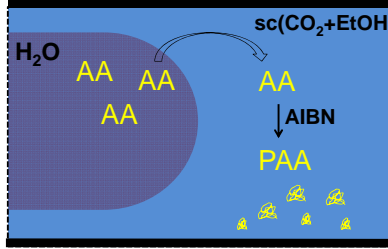


Figure 10. Schéma du milieu réactionnel.

L'augmentation de la masse molaire en fonction de la concentration en monomère peut être expliquée qualitativement en considérant l'expression de la longueur de chaîne cinétique. Suite à l'étude de la décomposition thermique de l'amorceur présentée dans le chapitre 2, nous avons démontré que le temps de demi-vie de l'AIBN est au moins 5 fois plus grand que le temps de séjour. L'évolution de la concentration en AIBN pendant la réaction évolue donc peu et il paraît raisonnable de supposer que le rapport de la concentration molaire en AA sur celle en AIBN, choisi pour être égal à 50 pour chaque synthèse dans la phase supercritique, reste constant tout au long de la réaction. Dans ce cas, et en considérant que tous les autres paramètres restent constants tout au long des synthèses,  $\lambda$  augmente linéairement avec la racine carrée de la concentration en AA tel que :

$$\lambda = \frac{k_p [AA]_{sc}}{2(k_t f k_d [AIBN]_{sc})^{1/2}} = \frac{k_p}{2} \cdot \sqrt{\frac{[AA]_{sc}}{k_t f k_d [AIBN]_{sc}}} \cdot \sqrt{[AA]_{sc}} = K \cdot \sqrt{[AA]_{sc}} \quad \text{Equ. 20}$$

où  $K$  est une constante. A partir de la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  des différents échantillons de PAA obtenus, et en considérant la terminaison de la polymérisation par combinaison, nous avons déterminé  $\lambda$ . Le tracé de la Figure 11 présente l'évolution de  $\lambda$  en fonction de la racine carrée de la concentration en AA dans la phase supercritique pour différents temps de séjour. Nous obtenons une augmentation linéaire de  $\lambda$  en fonction de  $[AA]^{1/2}$  passant par l'origine, avec toutefois un écart à la linéarité pour la concentration en AA la plus élevée. Dans le domaine linéaire, ce résultat confirme d'une part que l'augmentation de  $\lambda$  dépend seulement de la concentration en AA. Et d'autre part, ce résultat montre que les différents paramètres de l'équation 20 sont effectivement constants. En d'autres termes, que le milieu supercritique n'a pas d'effet sur les valeurs de ces paramètres dans les conditions mises en œuvre. Cela induit que, selon le schéma exposé sur la Figure 10 et les conditions expérimentales mises en œuvre, le temps nécessaire à l'apport de monomères « frais » issus

de la goutte dans le milieu réactionnel supercritique doit être plus court que le temps nécessaire à leur consommation par les radicaux. Ainsi, pour une concentration initiale en AA, la valeur de  $\overline{M}_n$  ne dépend pas du temps de séjour car le rapport  $[AA]_{sc}/[AIBN]_{sc}^{1/2}$  reste constant pendant le temps des synthèses effectuées. Par contre, si l'on compare à même temps de séjour les synthèses effectuées à différentes concentrations initiales en AA, la masse molaire des chaînes PAA synthétisées augmente due à l'augmentation de  $[AA]_{sc}$  d'une synthèse à une autre.

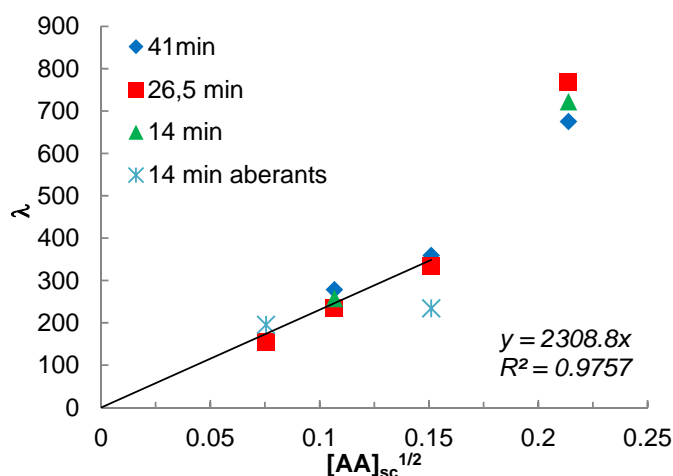


Figure 11. Longueur de chaîne cinétique en fonction de la racine carrée de la concentration initiale en AA dans la phase supercritique à différents temps de séjour. Les deux points aberrants correspondent aux chromatogrammes anormalement larges (vert et bleu) obtenus à 14 min sur la Figure 8.

Les données obtenues à la concentration en AA la plus élevée dans la phase supercritique montre clairement un écart à cette linéarité. C'est la preuve qu'un phénomène particulier affectant la longueur de chaîne cinétique et *in fine* la masse molaire commence à devenir prépondérant à cette concentration. C'est en accord avec l'observation du changement de l'allure des distributions notées précédemment. Nous discuterons de la nature ce phénomène à la lumière des résultats obtenus dans la partie 4.3 de ce chapitre.

### 4.2.3 Effet de la pression

De nombreux travaux portant sur l'effet de la pression sur la polymérisation en milieu  $scCO_2$  ont été réalisées, et montrent une divergence des résultats quant à son effet sur la polymérisation ; 1) certains auteurs ont mentionné que la pression n'a aucun effet, 2) d'autres que la masse molaire du polymère diminue lorsque la pression augmente et 3) que la masse molaire du polymère augmente avec la pression.

Le premier effet a été observé par Romack *et al.* [12] et Xu *et al.* [13]. Les deux groupes de recherche ont montré que la masse molaire du PAA obtenu dans le  $scCO_2$  pur ne varie pas avec la pression de la réaction. Toutefois, lorsque Xu *et al.* ont ajouté une quantité en masse constante d'acide acétique comme co-solvant au  $CO_2$ , c'est le deuxième effet qui a été observé, *i.e.* une diminution de la masse molaire du PAA lors de l'augmentation de la pression. Ils ont expliqué ce phénomène par la perturbation de la constante diélectrique du

mélange CO<sub>2</sub>/acide acétique en fonction de la pression. En effet, Roskar *et al.* [14] ont étudié la propriété diélectrique du mélange de CO<sub>2</sub>/méthanol en fonction de la pression du système. Prises indépendamment, chaque substance pure a une constante diélectrique bien différente : 37,5 pour le méthanol et 2,0 pour le CO<sub>2</sub> à 35 °C et 10 MPa. Pour un mélange CO<sub>2</sub>/méthanol la constante diélectrique est fonction de ce mélange. Maintenant, pour un mélange contenant 26 % molaire en méthanol à 65 °C, elle augmente légèrement avec la pression : 3,4 à 11,98 MPa et 4,5 à 30,35 MPa.

Ce deuxième effet a été également observé par Wang *et al.* [15] dans l'étude portant sur la polymérisation par précipitation du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle en milieu scCO<sub>2</sub>. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1 de ce manuscrit, la densité du CO<sub>2</sub> peut être modulée par la pression. Ainsi, lorsque la pression augmente, la densité du CO<sub>2</sub> augmente également, autrement dit la solubilité du monomère dans le scCO<sub>2</sub> augmente en fonction de la pression. Dans le cas d'une polymérisation par précipitation, cela se traduit par une diminution de la quantité de monomère dans les particules de polymère précipité. Par conséquent, une accélération de la vitesse de propagation dans la phase continue supercritique a lieu due à l'augmentation de la concentration du monomère. Ils supposent que c'est la raison pour laquelle de longues chaînes de polymères sont difficiles à former dans de telles conditions. Cette interprétation a été reprise par Cao *et al.* [16] lors de leurs travaux consacrés à la copolymérisation du N-isopropylacrylamide et de l'AA dans le scCO<sub>2</sub>.

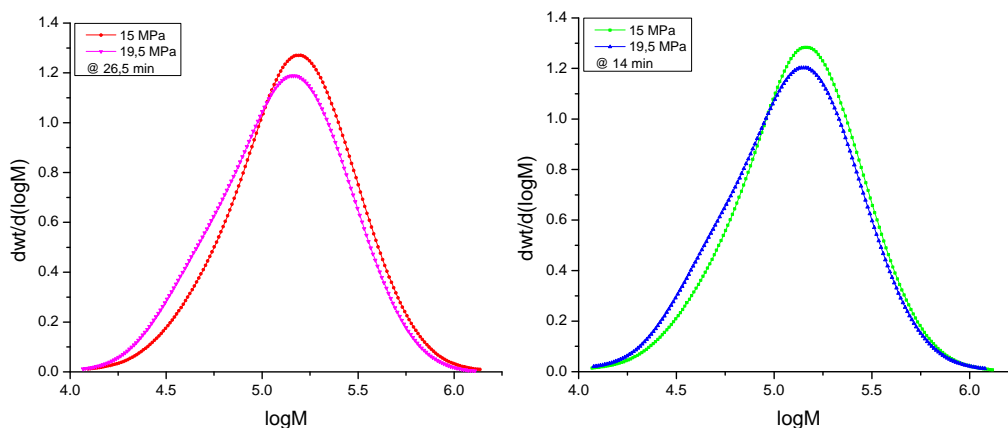


Figure 12. Distributions de masses molaires pour la concentration initiale en AA de 40 % à 14 et 26,5 min et à deux pressions différentes (15 et 19,5 MPa).

Par ailleurs, il a été montré que le troisième effet apparaît pour des systèmes où le monomère est plus soluble dans les particules de polymère que dans la phase supercritique. Lu *et al.* [17] ont réalisé la polymérisation du MMA dans le scCO<sub>2</sub> utilisant un calorimètre différentiel à balayage haute pression. Durant la polymérisation, plus la pression augmente, plus une quantité importante de CO<sub>2</sub> est soluble dans le polymère. La mobilité des chaînes de polymères en propagation est améliorée dû à l'effet de plastification du CO<sub>2</sub> vis-à-vis des chaînes polymère. Par conséquent, la masse molaire du polymère augmente. Autre exemple : Teng *et al.* [18] ont effectué la polymérisation par précipitation de l'acrylonitrile dans le scCO<sub>2</sub>. Une diminution de l'indice  $I_p$  du polymère et une augmentation de la masse molaire ont été observées. En effet, plus la pression augmente, plus le monomère diffuse vers les

précipités de polymère. Par conséquent, la polymérisation effectuée dans le scCO<sub>2</sub> devient moins importante comparée à celle réalisée dans la phase de précipités. La distribution des masses molaires devient ainsi plus étroite.

Afin de vérifier quel effet peut apporter l'augmentation de la pression sur les caractéristiques du PAA ainsi produit, *i.e.* l'effet de la densité, nous avons réalisé deux polymérisations à 15 et 19,5 MPa. Ces synthèses sont réalisées en conservant la même concentration en AA et le même rapport de la concentration initiale en AA sur celle en AIBN dans la phase supercritique et à une même température de 75 °C. A cette température, la densité du mélange à 10 % en EtOH dans le CO<sub>2</sub> à 15 et 19,5 MPa est de 0,6113 et 0,6865 g.ml<sup>-1</sup> respectivement. La Figure 12 montre les courbes de distribution des masses molaires du PAA obtenues.

Tout d'abord, en comparant les distributions obtenues en fonction de la pression à 26,5 min, nous observons que la distribution de masse molaire du PAA se déplace légèrement vers les plus faibles masses molaires lorsque la pression augmente. Par ailleurs, les indices *I<sub>p</sub>* obtenus augmentent légèrement avec la pression : de 1,70 à 1,79 à 15 et 19,5 MPa respectivement. Si nous observons avec attention l'allure des tracés bleu et magenta de la Figure 12, correspondant à 14 et 26,5 min de temps de séjours à 19,5 MPa, ils montrent nettement l'apparition d'un épaulement entre 104 et 105 g.mol<sup>-1</sup>. Cet épaulement est responsable de l'augmentation de l'indice *I<sub>p</sub>* avec la pression. Les résultats sont rapportés sur le Tableau 3.

Tableau 3. Effet de la pression : résultats des analyses chromatographiques des synthèses de PAA à 75°C et aux deux pressions (15 et 19,5 MPa).

N°	AA % massique	<i>t</i> <sub>séjour</sub> (min)	<i>p</i> (MPa)	$\overline{M}_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	<i>I<sub>p</sub></i>	[PAA] <sub>ini</sub> * (mg.mL <sup>-1</sup> )
10	40	14	15	173 000	104 000	1,66	0,99
13	40	14	19,5	162 200	96 300	1,68	0,58
11	40	26,5	15	187 700	110 200	1,70	1,03
14	40	26,5	19,5	166 800	93 200	1,79	0,74

\* Concentration en PAA injectée pour un volume de 50 µL.

Selon les trois phénomènes présentés précédemment, l'effet de la pression sur la masse molaire du polymère obtenu dépend fortement du système réactionnel. Dans notre cas, plus la pression augmente, et plus la densité du milieu devient importante, et donc plus les solubilités du monomère et des radicaux polymères sont élevées. Cependant, l'augmentation de 15 à 19,5 MPa n'entraîne qu'une augmentation d'environ 12,5 % de la densité. Aussi, nous n'attendons pas un effet particulièrement notable sur la masse molaire des chaînes PAA. Par ailleurs, sachant que le rapport de la concentration en AA sur celle en AIBN est identique dans la phase scCO<sub>2</sub>, l'augmentation de la solubilité du monomère ainsi compensée, n'entraîne pas d'augmentation de la masse molaire. En revanche, malgré le pourcentage massique d'éthanol identique dans les deux séries de synthèses (15 et 19,5 MPa), la

concentration molaire en éthanol dans un volume donné du mélange CO<sub>2</sub>/EtOH est 12 % plus élevé à 19,5 MPa qu'à 15 MPa. Or, le co-solvant éthanol peut jouer le rôle d'agent de transfert dans la polymérisation radicalaire de l'AA. Dès lors, l'effet du transfert de chaîne à l'éthanol serait plus important que l'effet de la densité du milieu sur la diminution de la masse molaire et l'augmentation de l'indice  $I_p$  lorsque la pression augmente. Cependant, la faible augmentation de la concentration molaire en éthanol ne modifie pas drastiquement les propriétés des polymères obtenus, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 12.

### 4.3 Conversion des synthèses

La Figure 13 représente les conversions en AA en fonction du temps pour chaque réaction. Nous constatons que la conversion augmente en fonction du temps de séjour, donc du temps de la réaction. Toutefois, la réaction ne commencerait pas à partir du début du chauffage mais après quelques minutes. Ce phénomène peut être dû à la mise en température du milieu réactionnel à travers les parois des tubulures, ainsi qu'à la présence d'inhibiteur dans l'AA.

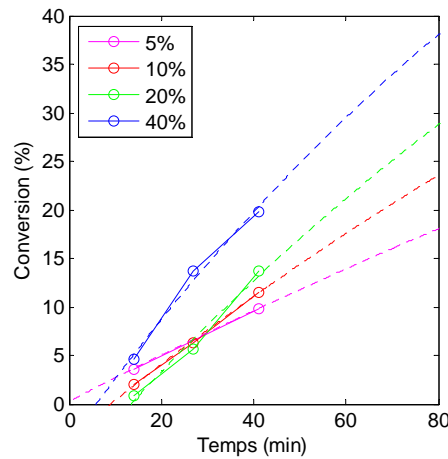


Figure 13. Evolution de la conversion de l'AA en fonction du temps selon différentes concentrations initiales en AA à 75°C et 15 MPa.

Afin de comparer la cinétique de chaque synthèse, les temps de séjour sont normalisés en prenant en compte les décalages sur l'axe temporel. Si nous considérons que la polymérisation de l'AA est une polymérisation radicalaire d'ordre 1 en monomère, la concentration en monomère en fonction du temps peut être déterminée par l'intégration de l'équation 8 et donner ainsi la relation suivante :

$$[AA] = [AA_0] \cdot e^{-\alpha t} \quad \text{Equ. 21}$$

où  $[AA_0]$  est la concentration initiale en acide acrylique,  $[AA]$  la concentration totale en AA restant au temps  $t$ , et  $\alpha$  le coefficient apparent de la vitesse de polymérisation. La conversion ( $F$ ) peut être donc calculée par l'équation suivante :

$$F = 1 - \frac{[AA]}{[AA_0]} = 1 - e^{-\alpha t} \quad \text{Equ. 22}$$



Nous avons donc ajusté nos données expérimentales normalisées en temps et présentées sur la Figure 14 à l'aide de la relation 22. Les résultats montrent que l'évolution de la conversion en fonction du temps dépend de la concentration initiale en AA. En effet, plus la concentration en AA est élevée, plus le coefficient apparent de polymérisation  $\alpha$  est important. Les valeurs de  $\alpha$  estimées correspondantes à la concentration initiale en AA de 5, 10, 20 et 40 % en masse sont de  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $5,1 \cdot 10^{-3}$  et  $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  respectivement.

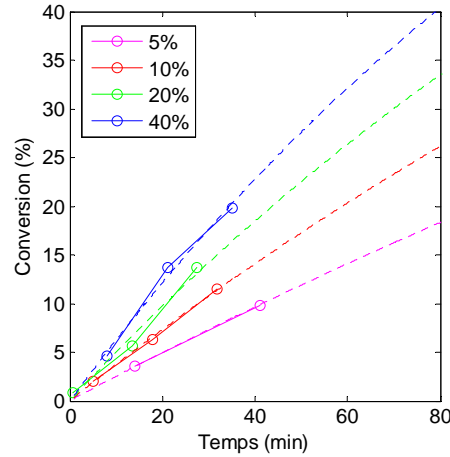


Figure 14. Evolution de la conversion de l'AA en fonction du temps normalisé et selon différentes concentrations initiales en AA à 75°C et 15 MPa, ajustée avec l'équation 22.

A partir de l'équation 8 et sachant que le rapport  $[AA]_{sc}/[AIBN]_{sc}$  est égal à 50, l'expression de la vitesse de propagation s'écrit :

$$v_p = -\frac{d[AA]_{sc}}{dt} = k_p \sqrt{\frac{fk_d[AIBN]_{sc}}{k_t}} [AA]_{sc} = k_p \sqrt{\frac{fk_d}{50 \cdot k_t}} \cdot [AA]_{sc}^{3/2} \quad \text{Equ. 23}$$

A noter dans cette expression qu' $\alpha$  est égal à  $k_p \cdot (fk_d[AIBN]_{sc}/k_t)^{1/2}$ . Si cette relation est juste, la vitesse globale de polymérisation doit varier comme  $[AA]_{sc}^{3/2}$ .

Le facteur 1,456 obtenu par l'ajustement des points tracés sur la Figure 15 est très proche de  $3/2$ , et confirme l'ordre 1 de la vitesse globale de polymérisation par rapport à la concentration en AA. Par ailleurs, il est important de noter que cette observation est réalisée sur l'ensemble du domaine de concentration en AA, *i.e.* jusqu'à 40 % en masse. Par conséquent, le phénomène à l'origine de l'écart à l'augmentation linéaire de  $\lambda$  (donc, de la masse molaire) observée sur la Figure 11 de ce chapitre n'a pas d'effet sur la cinétique globale de la réaction de polymérisation. En d'autres termes, cela signifie que la vitesse de polymérisation n'est pas affectée, seulement la vitesse de terminaison. C'est donc la trace qu'un changement s'opère dans le mécanisme de polymérisation à partir d'une concentration initiale en AA de 20 % en masse.

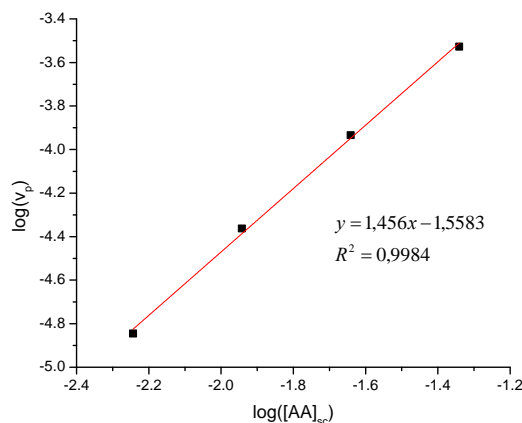


Figure 15. Evolution de la vitesse de propagation en fonction de la concentration en AA dans la phase supercritique à 75 °C et 15 MPa.

Enfin, tous les résultats des synthèses du PAA à 75 °C et 15 MPa sont résumés dans le tableau suivant. Comme attendu, nous pouvons noter que globalement, bien que faible,  $I_p$  augmente avec la concentration initiale en AA, de 1,35 à 1,70.

Tableau 4. Résultats des analyses chromatographiques des synthèses de PAA à 75°C et 15 MPa.

N°	AA % massique	$t_{\text{séjour}}$ (min)	$\overline{M}_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$	$[PAA]_{\text{inj}}$ (mg.mL <sup>-1</sup> )	Conversion (%)
1	5	14	71 000	28 100	2,52	0,42	3,62
2	5	26,5	36 300	22 300	1,63	0,57	9,11
3	5	41	30 800	22 350	1,38	0,67	9,80
4	10	14	51 100	37 100	1,35	0,17	1,95
5	10	26,5	49 200	33 800	1,46	0,89	6,36
6	10	41	59 000	40 100	1,47	0,96	11,49
7	20	14	73 400	36 200	2,03	0,46	0,82
8	20	26,5	77 900	48 350	1,61	1,05	5,59
9	20	41	80 700	51 700	1,56	1,00	13,67
10	40	14	173 000	104 000	1,66	0,99	4,62
11	40	26,5	187 700	110 200	1,70	1,03	13,75
12	40	41	157 900	97 250	1,62	0,70	19,75

#### 4.4 Comparaison avec milieu réactionnel aqueux

Afin de mieux comprendre l'effet du milieu réactionnel sur la polymérisation de l'acide acrylique, une comparaison des résultats obtenus dans le milieu supercritique CO<sub>2</sub>/EtOH a été effectuée avec ceux obtenus dans des milieux plus conventionnels : dans l'eau ou un mélange d'eau/éthanol à 10 % en masse. Ainsi, il a fallu réaliser la synthèse de PAA dans les mêmes

conditions de concentration que celles établies en milieu supercritique. Dans ce but, nous avons choisi d'utiliser les conditions mises en œuvre pour la polymérisation à 40 % massique (n° 11 du Tableau 2), c'est-à-dire de transposer la valeur de la concentration initiale en AA dans la phase supercritique, *i.e.*  $4,6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , à la concentration initiale dans la phase aqueuse. Etant donné que l'AIBN n'est pas soluble en milieu aqueux, nous avons utilisé le dichlorhydrate de 2,2'-azobis[2-méthylpropionamidine] (V56), car il présente une valeur de  $k_d$  similaire de  $2,3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à 75 °C [19]. Le rapport de la concentration en AA sur celle en amorceur V56 est resté égal à 50. Deux réactions de polymérisation dans le milieu aqueux ont donc été effectuées dans un réacteur discontinu à 75 °C avec une agitation magnétique pendant 180 min. Un prélèvement est effectué toutes les 30 min pour ensuite être analysé par SEC dans les mêmes conditions d'analyse que les PAA synthétisés par voie supercritique.

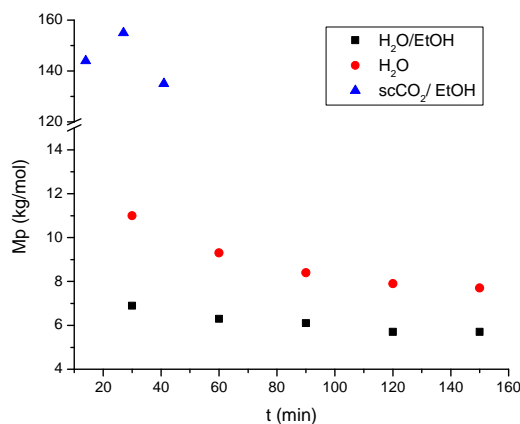


Figure 16. Evolution de la masse molaire  $M_p$  des PAA obtenus à 75 °C avec  $[AA]_0 = 4,6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[AA]_0/[AIBN \text{ ou } V56]_0 = 50$  dans un mélange eau/EtOH, l'eau et le milieu supercritique CO<sub>2</sub>/EtOH.

La Figure 16 présente l'évolution de la masse molaire « au pic » (masse la plus probable  $M_p$ ) des PAA obtenus à partir de différentes synthèses ; a) H<sub>2</sub>O/EtOH, b) H<sub>2</sub>O et c) scCO<sub>2</sub>/EtOH. Dans un premier temps, considérons les synthèses réalisées en voie liquide. Nous obtenons de faibles valeurs de masse molaire initiale, de l'ordre de la dizaine de milliers de g.mol<sup>-1</sup>, qui décroissent avec l'avancement de la réaction. Comme indiqué précédemment, cette décroissance est en accord avec le comportement attendu pour une polymérisation radicalaire réalisée dans un réacteur discontinu lorsque la quantité de monomère diminue alors que la quantité d'amorceur varie peu. Maintenant, en comparant les deux synthèses effectuées en milieux liquides, *i.e.* a) et b), nous constatons que la présence d'éthanol dans le milieu engendre une diminution significative de la masse molaire du PAA dès le début de la polymérisation. Ce phénomène peut être expliqué, d'une part, par le rôle de l'éthanol comme agent de transfert dans la diminution de la masse molaire, et d'autre part, en raison de la mauvaise solvation des chaînes PAA en croissance dans le mélange H<sub>2</sub>O/EtOH. Le passage de bon à mauvais solvant au cours de la formation d'une chaîne polymère entraîne l'arrêt de sa croissance par précipitation de celle-ci. Et en effet, nous avons observé la précipitation des chaînes PAA lors de la synthèse par l'apparition d'un trouble opacifiant le milieu réactionnel.

Dans un deuxième temps, nous comparons les résultats obtenus dans les milieux supercritiques et aqueux, tous deux en présence de 10 % massique d'éthanol. Plus

précisément, nous comparons les toutes premières valeurs obtenues dans ces deux milieux car le rapport  $[AA]_0/[AIBN \text{ ou } V56]_0^{1/2}$  peut être considéré en première approximation comme proches entre ce qui a été mis en œuvre en voie liquide et l'équilibre qui s'est établi en milieu supercritique. Ainsi, nous pouvons remarquer que dans des conditions de réaction similaires, la masse molaire du PAA obtenue dans le milieu supercritique est nettement plus élevée que celle obtenue dans le milieu aqueux. Cette observation pourrait s'expliquer par une solubilité favorisée des chaînes en croissance du PAA dans le milieu  $scCO_2/EtOH$ . En effet, la présence concomitante de ces deux solvants pourrait engendrer des conditions de solvation meilleures, alors que leurs propriétés intrinsèques de solvation sont défavorables lorsqu'ils sont utilisés individuellement. Par exemple, le PEG et le copolymère PS-*b*-(PMMA-*co*-PGMA) (PGMA pour méthacrylate de glycidyle) possèdent de faibles solubilités dans le  $CO_2$  pur ou dans l'éthanol. Lorsqu'une quantité de 20 à 30 % massique d'éthanol est ajoutée dans le  $CO_2$ , la solubilité des deux polymères dans ce mélange augmente nettement : environ 2 à 3 ordres de grandeur [20] [21]. En effet, la faible polarité du  $CO_2$  ne peut permettre à lui seul de solubiliser les chaînes polymère. A l'inverse, la plus forte polarité de l'éthanol peut entraîner une auto-association des molécules de solvant entre elles, et donc une faible affinité avec les chaînes polymères en présence. Il convient donc, de disperser l'éthanol dans le  $CO_2$  pour favoriser les interactions polymère-éthanol par liaisons hydrogènes et ainsi permettre l'amélioration de la solubilité.

Grâce à toutes ces observations, il semble maintenant possible de proposer le lieu préférentiel de la polymérisation dans notre système diphasique. Pour rappel, les travaux d'Ahmed *et al.* [8] et Mueller *et al.* [10] ont permis de proposer deux lieux de réaction possibles dans une polymérisation par précipitation dans le milieu  $scCO_2$  : 1) le solvant  $scCO_2$  et 2) les précipités de polymères. Par ailleurs, dans notre cas, il existe un troisième lieu possible : les gouttes de monomères qui sont utilisées comme réservoir.

Cependant, il semble très peu probable que cette dernière proposition soit effectivement un lieu privilégié. En effet, la masse molaire du PAA obtenue en condition supercritique (moins de  $120\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) semble très faible en comparaison de ce qui serait attendu dans un tel cas. D'après les travaux de Lorber *et al.* [22], qui ont étudié la polymérisation homogène de l'AA dans l'eau entre 10 % et 40 % massique pour un rapport  $[AA]_0/[Amorceur]_0 = 50$ , de plus grandes masses molaires sont obtenues ( $> 10^6\text{ g.mol}^{-1}$ ). Ainsi, dans notre cas si des radicaux entreraient dans la goutte de monomère, les masses molaires devraient être beaucoup plus élevées que celles obtenues.

En revanche, en raison de la présence des gouttes d'eau dans l'écoulement supercritique, les précipités de PAA formés durant la réaction peuvent rester dans la phase supercritique ou être solubilisés par ces gouttes, limitant ainsi la présence d'une phase de précipités dans le milieu supercritique. Il est difficile de répondre à cette question, toutefois, nous n'avons pas observé une opacification du milieu supercritique dans la zone d'observation en sortie de la partie « microréacteur ». De plus, durant la polymérisation nous avons observé une augmentation significative de la pression d'écoulement. Cela indique la possible solubilisation du PAA dans les gouttes d'eau entraînant une augmentation de la viscosité de celles-ci.

A l'exception de la concentration initiale en AA la plus élevée, il semble que nous soyons en présence d'une polymérisation qui s'effectuerait préférentiellement, voire uniquement, dans la phase supercritique  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$ . Comme schématisé sur la Figure 17, il pourrait y avoir un probable transfert des chaînes PAA formées vers les gouttes d'eau, ce qui limiterait dans ce cas la possibilité d'un second lieu de polymérisation dans les précipités de PAA. En d'autres termes, les concentrations en AA et en PAA dans la phase supercritique ne seraient pas suffisamment élevées pour engendrer ce second lieu. A la différence de ce qui a été observé pour la valeur la plus élevée de  $[AA]_{sc}$  : l'écart à la croissance linéaire de  $\lambda$  en fonction de  $[AA]_{sc}^{1/2}$  semble montrer qu'un second lieu de la polymérisation, c'est-à-dire dans le précipité des chaînes PAA, plus favorable à l'obtention de chaîne PAA de masse molaire élevée pourrait exister. La déformation des distributions de masses molaires et l'augmentation des  $I_p$  des PAA obtenus pour les synthèses à 40 % massique en AA seraient également en faveur de l'apparition de ce second lieu, en compétition avec le premier.

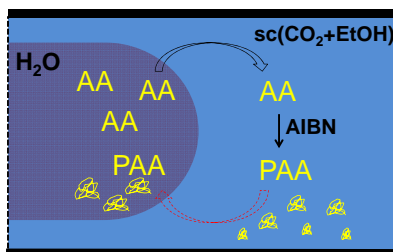


Figure 17. Schéma du milieu réactionnel le plus probable de la polymérisation de l'AA en milieu dilué.

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'utilisation de l'outil de synthèse microfluidique à haute pression conçu au laboratoire durant ce travail de thèse, afin de mettre en œuvre et d'étudier la polymérisation par précipitation de l'AA en milieu supercritique. Les réactions ont été réalisées à 75 °C pour 15 et 19,5 MPa en utilisant l'AIBN comme amorceur de la réaction. Le tout premier résultat marquant est que nous avons pu effectuer en continu la polymérisation par précipitation de l'AA dans un microcanal sans boucher celui-ci. La stratégie consistant à utiliser comme réservoir des gouttes de solution aqueuse de monomère hydrophile partiellement soluble dans la phase supercritique a donc été gagnante. De plus, nous avons obtenu de façon répétable les données de quatre synthèses, réalisées à différentes concentrations initiales en AA (5, 10, 20 et 40 % massique), chacune pour trois temps de séjour (14, 26,5 et 41 min). Ceci montre la robustesse et la fiabilité de notre dispositif de synthèse microfluidique, ainsi que de son système de prélèvement.

Tous les échantillons ont été prélevés sous pression à l'aide de la boucle d'échantillonnage, purifiés puis analysés par SEC en phase aqueuse afin de déterminer les distributions des masses molaires du PAA. Il est important de noter dans cette conclusion que ce travail de thèse a également permis de montrer l'importance capitale de la qualité des échantillons à analyser par SEC en phase aqueuse en termes de pureté et de concentration. C'est l'analyse comparée des chromatogrammes obtenus par diffusion de lumière et par réfractométrie

différentielle qui a permis d'identifier l'élution anormale des échantillons non purifiés. Sans cette observation qualitative, et le traitement préalable à l'analyse des échantillons, des résultats complément différents auraient pu être établis, conduisant à des interprétations erronées.

Ainsi, ce travail de thèse a permis de montrer que dans les conditions expérimentales mises en œuvre, une large gamme de masse molaire de PAA peut être obtenue en variant seulement la concentration initiale en monomère, tout en conservant le rapport  $[AA]_{sc}/[AIBN]_{sc}$  constant. Cette gamme est comprise entre 20 000 et 120 000 g.mol<sup>-1</sup> avec des indices de polymolécularité faibles, compris entre 1,35 et 1,70. Ces résultats, répétables, sont à première vue surprenants si on considère que la polymérisation de l'AA s'effectue par précipitation dans un milieu supercritique a priori mauvais solvant des chaînes polymères. De plus et de façon assez remarquable, le temps de séjour ne semble pas influencer notablement ces deux grandeurs physiques. En revanche, comme attendu la conversion augmente en fonction du temps de séjour. Ainsi, une conversion totale de 20 % est obtenue au bout de 41 min de réaction pour une concentration en AA de 40 %.

Concernant l'effet de la pression, la masse molaire moyenne du PAA diminue légèrement lorsque la pression augmente ; un épaulement apparaît aux faibles masses molaires. Comme nous avons montré que lorsque la pression augmente la concentration en éthanol devient plus élevée, nous avons supposé que la diminution observée serait plutôt due à un accroissement des réactions de transfert du centre actif à l'éthanol plutôt qu'un effet de la densité du CO<sub>2</sub>.

Enfin, le rôle du scCO<sub>2</sub> pris individuellement est difficilement mesurable dans notre cas car l'injection de l'AIBN n'a pu être effectuée qu'en présence d'éthanol dû au dispositif développé ne nous permettant pas d'injecter directement l'AIBN en phase solide. En revanche, l'ajout d'éthanol dans le scCO<sub>2</sub> permet une augmentation significative de la masse molaire du PAA comparés aux systèmes conventionnels : eau seule ou H<sub>2</sub>O/EtOH. Nous supposons que cette augmentation d'un facteur 13 est due à l'amélioration des propriétés de solvation des chaînes polymères dans le système supercritique CO<sub>2</sub>/EtOH à 10 % massique. Ceci confirme les observations déjà reportées dans la littérature pour ce système, où la mise en présence de ces deux mauvais solvants pour un composé donné, engendre un mélange aux propriétés de solvation nettement améliorée.

Enfin, d'après toutes les observations effectuées, il semble qu'aux plus faibles concentrations initiales en AA le lieu de polymérisation le plus probable dans un système diphasique AA/H<sub>2</sub>O liquide et CO<sub>2</sub>/EtOH supercritique soit la phase supercritique. A partir de 20 % massique en AA dans la phase liquide, il semblerait qu'une compétition s'établisse entre deux lieux de polymérisation : la phase homogène supercritique ou les précipités de PAA. Dans ce cas, le second lieu de la polymérisation, *i.e.* les précipités de PAA, serait responsable de l'augmentation notable des masses molaires moyennes et de l'indice de polymolécularité. Ces augmentations sont observées alors que la vitesse globale de polymérisation n'est pas affectée par cette compétition. Aussi, nous supposons que seule la vitesse de terminaison est diminuée en raison de la difficulté pour les centres actifs portées par les chaînes polymères en

croissance de diffuser à l'intérieur du précipité de PAA pour réagir entre eux, alors que l'addition de monomères sur ces mêmes centres actifs reste toujours autant probable.

En conclusion, ce travail de thèse montre qu'il est possible de mettre en œuvre de façon continu la polymérisation radicalaire de l'AA pour obtenir des PAA de masses molaires maîtrisées et de faibles  $I_p$ , uniquement par le choix des concentrations initiales. Etant données que la polymérisation radicalaire est connue pour ne pas permettre le contrôle ces grandeurs physiques, c'est donc un résultat extrêmement original dans le domaine de la chimie des polymères. Notre outil ainsi que cette spécificité permet d'envisager la synthèse maîtrisée de nouveaux copolymères associatifs par la répartition de comonomères hydrophiles et hydrophobes entre les phases aqueuse liquide et supercritique.

### **Références bibliographiques**

- [1] G. Odian, Principles of polymerization, 4<sup>ème</sup> édition, Wiley-interscience, 2004.
- [2] N. A. Dotson, R. Galvan, R. L. Laurence, M. Tirrell, Polymerization Process Modeling, 1996, chapter 3, Page 129
- [3] M. Kariznovi, H. Nourozieh, J. Abedi, Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol, J. Chem. Thermodyn. 57 (2013) 408–415.
- [4] S. Dowy, a. Braeuer, R. Schatz, E. Schluecker, a. Leipertz, CO<sub>2</sub> partial density distribution during high-pressure mixing with ethanol in the supercritical antisolvent process, J. Supercrit. Fluids. 48 (2009) 195–202.
- [5] H. Pohler, E. Kiran, Volumetric Properties of Carbon Dioxide+Ethanol at High pressures, J. Chem. Eng. Data. 42 (1997) 384–388.
- [6] I. Lacík, S. Beuermann, M. Buback, Aqueous phase size-exclusion-chromatography used for PLP-SEC studies into free-radical propagation rate of acrylic acid in aqueous solution, Macromolecules. 3 (2001) 6224–6228.
- [7] M. Saraf, S. Gerard, Continuous precipitation polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: formation of polymers with bimodal molecular weight distributions, Macromolecules. 35 (2002) 7976–7985.
- [8] T.S. Ahmed, J.M. DeSimone, G.W. Roberts, Continuous precipitation polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: modeling the molecular weight distribution, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5139–5144.
- [9] T.S. Ahmed, J.M. DeSimone, G.W. Roberts, Continuous precipitation polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: A model for understanding the molecular-weight distribution, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 651–659.

- [10] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, M. Apostolo, R. Martin, Modeling of Vinylidene Fluoride Heterogeneous Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*. 38 (2005) 7150–7163.
- [11] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, The reaction locus in supercritical carbon dioxide dispersion polymerization. The case of poly(methyl methacrylate), *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 377–397.
- [12] T. J. Romack, E.E. Maury, J.M. DeSimone, Precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*. 28 (1995) 912–915.
- [13] Q. Xu, B. Han, H. Yan, Effect of cosolvents on the precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide, *Polymer*. 42 (2001) 1369–1373.
- [14] V. Roškar, R. Dombro, G. Prentice, Comparison of the dielectric behavior of mixtures of methanol with carbon dioxide and ethane in the mixture-critical and liquid regions, *Fluid Phase Equilib.* 77 (1992) 241–259.
- [15] X.H. Wang, L.-Q. Cao, L.-J. Zhang, J.-D. Wang, Precipitation polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in supercritical carbon dioxide, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2012) 529–533.
- [16] L. Cao, L. Chen, W. Lai, Precipitation Copolymerization of N-isopropylacrylamide and Acrylic acid in Supercritical Carbon Dioxide, *Polymer*. (2006) 955–962.
- [17] S. Lu, Z. Zhang, a. V. Nawaby, M. Day, A kinetic investigation of the in situ polymerization of methyl methacrylate under supercritical fluid CO<sub>2</sub> conditions using high-pressure DSC, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1236–1239.
- [18] X. Teng, H. Shao, X. Hu, Molecular weight distribution of polyacrylonitrile produced in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 2338–2341.
- [19] O. GARAGALZA, Polymerisation radicalaire en continu dans un système millifluidique assistée par micro-ondes, 2013.
- [20] K. Matsuyama, K. Mishima, H. Umemoto, S. Yamaguchi, Environmentally Benign Formation of Polymeric Microspheres by Rapid Expansion of Supercritical Carbon Dioxide Solution with a Nonsolvent, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4149–4155.
- [21] K. Mishima, K. Matsuyama, M. Nagatani, Solubilities of poly (ethylene glycol)s in the mixtures of supercritical carbon dioxide and cosolvent, *Fluid Phase Equilib.* 161 (1999) 315–324.
- [22] N. Lorber, Acquisition de données en conditions non-conventionnelles par l'utilisation de gouttes comme microréacteur de polymérisation dans un réseau millifluidique, 2011.





## **Conclusion générale**



Au cours de ce travail de thèse, nous avons développé un dispositif microfluidique résistant à des hautes pressions et adapté à l'étude de la polymérisation par précipitation de l'AA en présence de  $\text{scCO}_2$ . Nous avons respecté le cahier des charges et surtout, nous avons contribué à concevoir un outil de laboratoire en accord avec notre objectif initial : le respect d'une chimie durable, par l'utilisation de solvants « verts » comme l'eau, l'éthanol et le  $\text{CO}_2$  tout en diminuant de façon considérable les quantités de solvants liquides.

De nombreux obstacles technologiques ont été franchis afin de générer de façon parfaitement contrôlée l'écoulement segmenté d'eau liquide dans une phase continue supercritique, tout en offrant la possibilité de visualiser cet écoulement. Les choix du microréacteur tubulaire en Téflon<sup>®</sup> gainé pour augmenter sa résistance mécanique ainsi que de l'instrumentation pour l'injection des fluides et la régulation de la contre-pression ont notamment été décisifs dans l'obtention de cet écoulement stable. Cet outil offre une large flexibilité vis à vis des conditions de pression et de température, qui peuvent atteindre 25 MPa et 80 °C. Le temps de séjour maximum au sein de notre microréacteur est à ce jour d'une heure environ. Cependant, ce temps peut être modulé en changeant les dimensions du microréacteur et ne constitue donc pas une limite en soi du montage. Enfin, un système d'échantillonnage sous pression intégré en bout de chaîne du procédé miniaturisé permet d'effectuer des prélèvements sans perturber l'écoulement.

Avant de réaliser et d'étudier la polymérisation de l'AA dans cet outil microfluidique, une étude préliminaire de la répartition des composés à l'équilibre thermodynamique dans chaque phase a été réalisée. Dans ce but, nous avons caractérisé la phase supercritique dans une cellule à transmission « haute pressions » couplée à un spectromètre FTIR. La phase liquide a été analysée dans une seconde cellule « haute pressions » comprenant un système ATR-IR. Les concentrations de chaque composé ont ainsi été mesurées séparément, dans la phase supercritique et dans la phase liquide, en fonction de la température et de la pression. Un diagramme de phases du système binaire AA/ $\text{CO}_2$  à 65 et 75 °C a été établi afin de permettre d'identifier les conditions de pression nécessaires pour obtenir une phase homogène du mélange AA/ $\text{CO}_2$ . Le système ternaire AA/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CO}_2$  a ensuite été étudié afin de connaître les solubilités de l'AA et de l'eau dans le  $\text{CO}_2$  à 75 °C et à différentes pressions. Enfin, les coefficients de partages de chaque espèce chimique dans le système quaternaire AA/ $\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/ $\text{CO}_2$  ont été déterminés à l'aide des mesures dans les phases liquide et supercritique. Trois systèmes quaternaires de compositions différentes en éthanol, *i.e.* 10, 20 et 30 % massique d'éthanol dans le  $\text{CO}_2$ , ont été comparés afin d'étudier l'influence de cet alcool sur la répartition de l'AA entre les deux phases en présence. Le mélange à 10 % massique d'éthanol a ainsi été sélectionné comme milieu de polymérisation afin de favoriser le transfert de l'AA de la phase aqueuse vers la phase  $\text{CO}_2$ . Cette étude de la répartition des composés dans les deux phases s'est avérée essentielle pour la compréhension du système réactionnel avant la réalisation de la polymérisation dans le réacteur microfluidique.

Dans la dernière partie de notre étude, la polymérisation par précipitation de l'AA en milieu supercritique a été réalisée à l'aide du réacteur microfluidique à haute pression conçu au laboratoire. Les réactions ont principalement été réalisées à 75 °C et à 15 MPa en utilisant l'AIBN comme amorceur. Nos résultats montrent que la vitesse globale de polymérisation de

L'AA dans ce milieu particulier suit une cinétique du premier ordre en monomère, ce qui est différent des cinétiques décrites dans la littérature scientifique pour des milieux liquides, homogènes. De plus, une gamme large de masses molaires de PAA a été obtenue en variant simplement les concentrations de monomère dans la solution aqueuse (de 5 % à 40 % en masse) et d'amorceur dans la phase supercritique, en conservant le rapport  $[AA]_{sc}/[AIBN]_{sc}$  constant. Cette gamme est comprise entre 20 000 et 120 000 g.mol<sup>-1</sup> pour des indices de polymolécularité faibles, entre 1,35 et 1,70, compte tenu du mécanisme non contrôlée de la réaction mise en œuvre. En effet, la polymérisation radicalaire est connue pour permettre la synthèse de polymère d'indice proche de 2. L'influence du temps de séjour (14, 26,5 et 41 min) sur la polymérisation en continu de l'AA a été étudiée et nous avons montré qu'il n'impactait pas la distribution de masses molaires des PAA obtenus. Ce résultat montre que les gouttes sont des réservoirs de monomères qui enrichissent constamment la phase supercritique réactive. En conséquence, la concentration en AA est maintenue constante dans la phase supercritique pendant la réaction. De façon assez inattendu, nos résultats ont montré que ce milieu réactionnel est particulièrement favorable à l'obtention de PAA de masses molaires élevées. En effet, si pris individuellement le scCO<sub>2</sub> et l'éthanol ne sont pas de bon solvants, combinés ils permettent une bonne solvation des chaînes polymères, avec ou sans le concours de l'AA non encore polymérisé, favorisant la synthèse de chaînes de masses molaires importantes. Enfin, nos résultats ont également permis de supposer que le lieu privilégié de la polymérisation est la phase supercritique, jusqu'à une concentration initiale en AA de 20 % massique dans les gouttes d'eau. Au-delà, nous supposons une compétition entre le milieu supercritique homogène et les précipités de PAA, ce dernier engendrant une diminution non-négligeable de la vitesse de terminaison. Toutefois, dans la gamme plutôt diluée en AA dans la phase supercritique, nous n'avons pas observé de distribution bimodale des masses molaires.

Quoi qu'il en soit, le fait d'obtenir des masses molaires déterminées seulement par le choix des concentrations en monomère et amorceur avec des indices de polymolécularité faibles est tout à fait remarquable pour une polymérisation radicalaire. Aussi, nous proposons de définir la réaction mise en œuvre, dépendante du procédé, des espèces chimiques et des conditions expérimentales, comme étant une polymérisation radicalaire maîtrisée afin de la différencier de la polymérisation radicalaire ainsi que des polymérisations radicalaires contrôlées.

Ces premiers résultats et conclusions sont très encourageants. La modularité de notre procédé de synthèse microfluidique à gouttes permet d'envisager de nombreux développements ultérieurs comme l'intégration d'une analyse *in-situ* tel que la spectrométrie de diffusion Raman afin d'obtenir des informations en temps réel sur la polymérisation (ou d'un autre processus comme une extraction, une catalyse, etc.). Concernant la polymérisation radicalaire par précipitation, de nombreuses questions restent ouvertes et il est nécessaire de compléter ce travail afin de confirmer et d'aller plus loin dans l'interprétation et la compréhension de ces premiers résultats. Ainsi, dans un premier temps, il serait intéressant d'augmenter la concentration initiale en AA ce qui entrainerait très probablement une concentration de chaînes de polymère plus importante dans la phase supercritique. La distribution de masses molaires présentera-t-elle alors un caractère bimodal comme cela a été observé avec d'autres

systèmes chimiques ? Est-ce que la solubilisation des chaînes de PAA par les gouttes d'eau, si ce processus est confirmé, permettrait d'effectuer cette réaction dans des conditions plus avantageuses en termes de productivité ? Dans un second temps, on peut tout à fait imaginer étendre cette étude vers de nouveaux systèmes chimiques. La synthèse de copolymères amphiphiles pourrait, par exemple, être envisagée en tirant profit de la configuration particulière de l'écoulement diphasique en chargeant un monomère polaire dans la phase aqueuse et un monomère apolaire dans la phase  $\text{CO}_2$ . Quelles seraient alors les conséquences de ce procédé de synthèse et de ce milieu original sur la structure des copolymères ainsi produits ?



## Détails expérimentaux de la caractérisation du milieu réactionnel

Dans cette annexe sont présentés les détails concernant les mesures effectuées par spectrométrie infrarouge et UV-Vis. Les mesures par infrarouge décrites ici concernent l'obtention des droites d'étalonnages des composés constituant le mélange réactionnel, aussi bien dans la phase supercritique que liquide. Ainsi, à partir de celles-ci, il est possible de déterminer quelles sont leur concentration à l'équilibre (cf. Chapitre 2). Les mesures UV-Vis décrites dans cette annexe permettent de déterminer le temps de demi-vie de l'amorceur dans trois milieux supercritiques différents : un premier constitué de CO<sub>2</sub> pur, le mélange binaire entre le CO<sub>2</sub> et le co-solvant éthanol à 10, 20 ou 30 % massique, ainsi que le mélange ternaire dans lequel de l'eau est ajoutée au précédent mélange.

### 1. Détermination des concentrations à l'équilibre par spectrométrie IR

L'étude de la solubilité des différents composants dans le milieu réactionnel est réalisée en utilisant un montage à haute pression couplé à un spectromètre infrarouge. La phase riche en CO<sub>2</sub> est analysée à l'aide d'une cellule IR à transmission (FTIR Fourier Transform InfraRed) tandis que la phase liquide riche en AA est suivie par IR-ATR (Attenuated Total Reflectance).

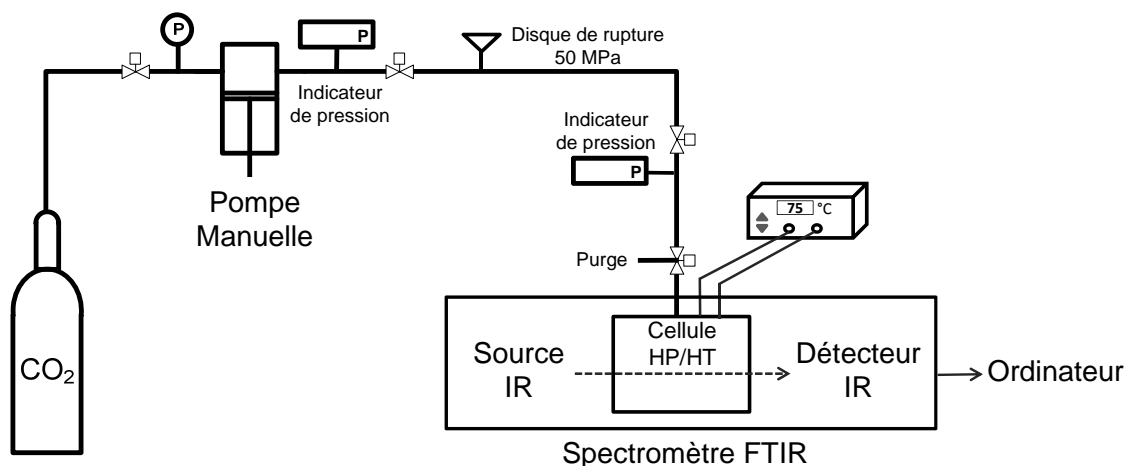


Figure 1. Schéma du montage haute pression couplé à un spectromètre infrarouge.

La Figure 1 présente le schéma global du montage expérimental : une pompe-à-seringue manuelle permet d'injecter le CO<sub>2</sub> issu d'un réservoir dans une des cellules haute pression/haute température (HP/HT) préalablement remplies des réactifs jusqu'à atteindre la pression de consigne. Un disque de rupture possédant une résistance à la pression jusqu'à 50



MPa est installé entre la pompe-à-seringue manuelle et la cellule HP/HT afin d'éviter tout risque de surpression. La nature de la cellule détermine le choix de la technique spectrométrique.

### 1.1. Les réactifs

L'AA (pur à 99 %), fourni par Sigma-Aldrich, contient 200 ppm d'éther monométhyle d'hydroquinone (MEHQ) servant d'inhibiteur. L'éthanol absolu est obtenu auprès de Merck Chemicals. Le dioxyde de carbone N45 (pur à 99,995 %) est fourni par Air Liquide. L'eau purifiée de type 1 (eau ultra pure de résistivité 18,2 MΩ·cm à 25 °C) est obtenue après passage dans un système de filtration Synergy de Merck Millipore couplé au circuit d'eau déminéralisée du laboratoire. Tous les composés ont été utilisés directement sans purification supplémentaire.

### 1.2. Spectromètre FTIR couplé à la cellule HP/HT en transmission

L'absorption infrarouge de la phase riche en CO<sub>2</sub> supercritique a été mesurée à l'aide d'un spectromètre FTIR de marque ThermoOptek (Type Nicolet 6700). Il est équipé d'une source global (carbure de silicium chauffé à 1 300 °C), d'une lame séparatrice composée d'un film mince de Germanium déposé sur une lame de KBr et d'un détecteur pyroélectrique DTGS (Deuterated TriGlycine Sulphate). Les spectres enregistrés sont obtenus par la transformée de Fourier de 32 interférogrammes avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>.

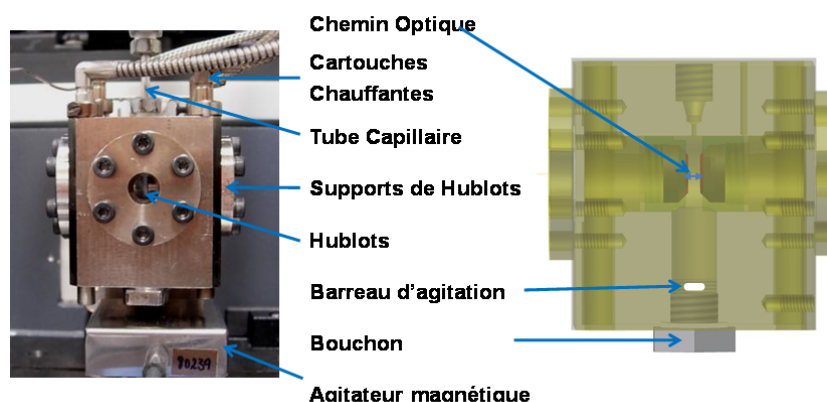


Figure 2. Photographie (à gauche) et schéma (à droite) de la cellule HP/HT à transmission.

La cellule HP/HT à transmission, conçue à l'ISM par le Dr. T. Tassaing, est une cellule cubique de 5,1 mL en acier inoxydable. Ainsi que nous pouvons le voir sur la Figure 2, la partie basse de la cellule est constituée d'un petit réservoir muni d'un barreau aimanté. Aussi, la cellule est placée au-dessus d'un agitateur magnétique. Ce réservoir contient la phase liquide, plus dense que la phase supercritique, et en l'occurrence pour notre étude la solution aqueuse d'AA. Au-dessus de ce petit réservoir, la cellule est équipée sur deux faces opposées de deux hublots cylindriques en saphir. Ils permettent ainsi d'avoir un accès optique pour une observation directe du milieu supercritique. Perpendiculairement à leur axe, deux autres hublots cylindriques en silicium permettent, au faisceau infrarouge, l'analyse quantitative de la phase supercritique de l'échantillon sur une gamme de fréquences comprise entre 400 et 7 500 cm<sup>-1</sup>. Le chemin optique entre les hublots en silicium est de 0,49 cm. Ces quatre

hublots sont insérés dans la cellule à l'aide de supports en acier. Les imperfections de surface sont compensées par des joints plats en Kapton<sup>®</sup> de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur disposés entre les hublots et le support. L'étanchéité entre les supports de hublot et la cellule est assurée par des joints plats en Teflon<sup>®</sup>. La cellule est chauffée à l'aide de quatre cartouches chauffantes (de marque Watlow Firerod) réparties dans les quatre coins de la cellule et connectées à un contrôleur de température. Un thermocouple situé à proximité d'une de ces cartouches permet de mesurer et réguler le chauffage à  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ce dispositif permet de réaliser des mesures dans une large gamme de températures comprise entre la température ambiante et  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La cellule est connectée par l'intermédiaire d'un capillaire en acier inoxydable à un système de pressurisation permettant d'atteindre de hautes pressions, jusqu'à  $50 \pm 0,1\text{ MPa}$ .

### 1.3. Spectromètre IR-ATR couplé à la cellule HP/HT à réflexion

L'absorption infrarouge de la phase riche en AA a été mesurée à l'aide d'un spectromètre IR-ATR de marque ThermoOptek (Type Nicolet 6700) couplé avec un accessoire « Golden Gate » de la marque Specac (cf. Figure 3). La pièce centrale de l'accessoire « Golden Gate » constituée de diamant et de carbure de tungstène permet d'atteindre une pression pouvant atteindre 35 MPa. Ce dispositif, équipé d'un contrôleur de température adapté, permet de réaliser des mesures dans une large gamme de température (de l'ambiante à  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). L'accessoire a été modifié afin d'ajouter une cellule haute pression supplémentaire. Le même montage expérimental présenté précédemment a été utilisé, seule la cellule change.

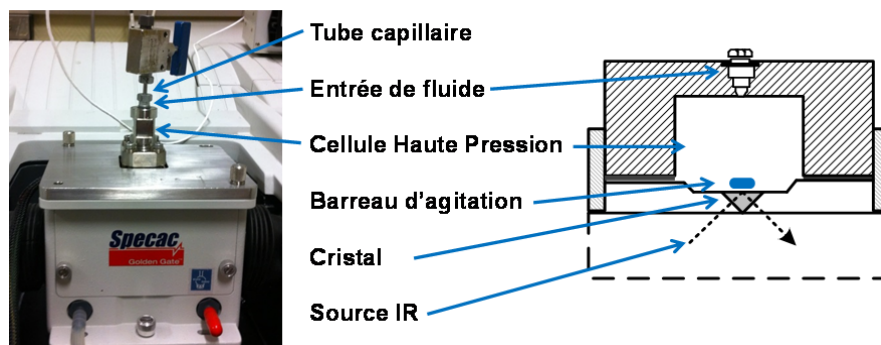


Figure 3. Accessoire « Golden Gate » et Cellule haute pression.

La cellule ATR modifiée est une cellule de 3,2 mL en acier inoxydable. Avant la mise sous pression, le liquide à analyser est directement déposé sur le cristal ATR. Ensuite, une fois fermée, un capillaire relié à la pompe-à-seringue permet l'injection contrôlée du  $\text{CO}_2$ . Un barreau aimanté permet d'agiter la phase liquide. L'étanchéité entre la cellule et l'accessoire « Golden Gate » est assurée grâce à un joint plat en graphite. Les spectres sont mesurés entre  $400$  et  $6\,000\text{ cm}^{-1}$  et sont obtenues par la transformée de Fourier de 32 interférogrammes avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

### 1.4. Procédure expérimentale détaillée

Concernant le système binaire ( $\text{AA}/\text{CO}_2$ ), afin de déterminer les concentrations en AA et en  $\text{CO}_2$  dans la phase supercritique, la partie inférieure de la cellule HP/HT à transmission a été

préalablement remplie de 1 mL d'AA pur. Ce volume permet de positionner l'interface liquide/gaz juste en dessous des hublots, et donc, du faisceau infrarouge. Pour déterminer leur concentration dans la phase liquide, la cellule ATR a été remplie de 200  $\mu$ L d'AA pur. Les spectres d'absorption infrarouge des mélanges sont enregistrés à deux températures différentes (65 °C et 75 °C) dans une gamme de pression comprise entre 1,5 et 18 MPa pour chacune des deux phases à l'aide des deux cellules HP/HT.

Concernant les mesures sur le système ternaire (AA/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>), seule la cellule HP/HT à transmission est utilisée. La partie inférieure de la cellule transmission est remplie de 1 ml de la solution aqueuse d'AA à 10 % massique afin de déterminer la concentration de l'AA et de l'eau dans la phase supercritique. Les spectres d'absorption infrarouge des mélanges sont enregistrés à 75 °C dans une gamme de pression comprise entre 2,5 et 27 MPa.

Pour ces deux séries de mesures, les cellules ont d'abord été chauffées à la température de consigne. Dans un premier temps, les spectres infrarouges des phases liquides ont été enregistrés pour l'AA pur et la solution aqueuse de l'AA à 10 % massique. Dans un second temps, le CO<sub>2</sub> a été ajouté dans la cellule jusqu'à la pression de travail. Le système a été conservé à température et pression fixe entre 5 et 15 minutes. Le mélange a été homogénéisé de façon constante pendant l'expérience à l'aide du barreau aimanté disposé dans chaque cellule. Pendant la stabilisation des conditions opératoires, les spectres ont successivement été enregistrés (toutes les 5 minutes). L'équilibre a été considéré comme atteint lorsque l'intensité des spectres reste constante.

Concernant le système quaternaire (AA/H<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub>), trois concentrations en éthanol présent dans la phase supercritique ont été étudiées : 10, 20 et 30 % massique dans le CO<sub>2</sub>. Due à la différence de volume entre les cellules à transmission et à réflexion, la quantité de chaque composé ajouté a été calculée pour assurer une fraction volumique identique dans chacune des cellules. Ainsi, en ce qui concerne la mesure dans la cellule HP/HT à transmission, 1 mL d'une solution aqueuse d'AA à 10 % massique ainsi qu'un volume de 0,44, 0,8 ou 1,36 mL d'éthanol ont été ajoutés successivement. Pour les mesures effectuées avec la cellule HP/HT à réflexion, 630  $\mu$ L de la solution aqueuse d'AA à 10 % massique puis un volume d'éthanol de 0,28, 0,56 ou 0,86 mL ont été ajoutés. Les volumes d'éthanol ajoutés ont été calculés en considérant une solubilité totale de l'éthanol dans le CO<sub>2</sub>, *i.e.* obtention d'un mélange EtOH/CO<sub>2</sub> monophasique. Les cellules ont été chauffées à 75 °C avant d'ajouter les quantités de CO<sub>2</sub> nécessaire afin d'atteindre la pression de 19,5 MPa. Concernant les mesures pour la phase supercritique, les spectres ont été enregistrés toutes les 5 minutes jusqu'à la stabilisation du milieu. En revanche, pour les mesures de la phase liquide, les spectres ont été enregistrés toutes les 2 minutes car la stabilisation du système est plus rapidement atteinte.

### 1.5. Détermination de la concentration de chaque composé

Après avoir déterminé sur les spectres les bandes caractéristiques de chaque composé des mélanges étudiés, seules quelques modes de vibrations caractéristiques sont sélectionnés pour l'étude quantitative, l'objectif étant de pouvoir quantifier la concentration molaire de chacune de ces espèces à l'aide de la loi de Beer-Lambert (Equation 4 du chapitre 2). Il est donc

nécessaire de déterminer dans un premier temps la valeur des coefficients d'extinction molaire  $\varepsilon$  de chaque substance pour la bande caractéristique sélectionnée. Dans ce but, un étalonnage a été réalisé pour l'AA, l'eau, l'éthanol et le CO<sub>2</sub>.

Cependant, pour les mesures par spectrométrie IR-ATR, la valeur du chemin optique doit d'abord être déterminée. En effet, l'échantillon directement en contact avec le cristal ATR forment un dioptré entraînant des conditions de réflexion totale de l'onde électromagnétique incidente. Dans ces conditions, une fraction de la radiation incidente, appelée onde évanescente, pénètre dans la partie échantillon du dioptré sur une faible épaisseur (appelée profondeur de pénétration  $d_p$ ). Cette onde évanescente absorbée en partie par l'échantillon selon sa longueur d'onde permet d'obtenir, après calcul, le spectre classique en transmittance.  $d_p$  est définie comme la distance nécessaire pour que l'amplitude du champ électrique diminue de  $e^{-1}$  de sa valeur initiale à la surface de l'échantillon, *i.e.* 36,8 %. Cette profondeur est calculée selon la relation suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi((n_1 \sin \theta)^2 - n_2^2)^{1/2}} \quad \text{Equ. 1}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau infrarouge perpendiculairement à la surface du cristal,  $n_1$  l'indice de réfraction du cristal et  $n_2$  l'indice de réfraction de l'échantillon. Les valeurs typiques de  $d_p$  sont de l'ordre de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$  selon les conditions expérimentales. Afin d'appliquer la loi de Beer-Lambert pour ces mesures et de les comparer à celle réalisées en transmission, il est nécessaire de considérer un trajet optique donnant la même absorbance en transmission et en ATR. Ce trajet optique est le produit du nombre de réflexion  $N$  à l'interface échantillon/cristal ATR et de l'épaisseur effective ( $d_e$ ) qui dépend de la profondeur de pénétration. Pour des mesures par ATR à une valeur de  $\lambda$  donnée, si  $\theta$  et  $n_1$  sont constants,  $d_e$  dépend uniquement de la nature de l'échantillon (comme  $d_p$ ), *i.e.* de  $n_2$ . Ainsi, la valeur du produit  $\varepsilon.N.d_e$  de chaque espèce pour la bande caractéristique sélectionnée peut être déterminée en réalisant un simple étalonnage.

### 1.5.1. Cas du CO<sub>2</sub>

#### Dans la phase supercritique :

Les mesures, réalisées à l'aide de la cellule à transmission dont la valeur de  $L$  est connue, ont permis de déterminer la concentration en CO<sub>2</sub> dans la phase supercritique. La détermination de  $\varepsilon$  selon l'équation de Beer-Lambert a été effectuée en mesurant l'évolution de l'aire de la bande d'absorption infrarouge  $2\nu_1 + \nu_3$  du CO<sub>2</sub> pur, centrée à 5 100  $\text{cm}^{-1}$ , à 75 °C et dans une gamme de pression comprise entre 2,5 et 12,6 MPa. Grâce aux données fournies par le Chemistry WebBook du NIST (National Institute of Standards and Technology) [1], la concentration du CO<sub>2</sub> pur dans ces conditions de pression et de température est connue. Sur la Figure 4 est représentée l'absorbance du CO<sub>2</sub> pur à 5 100  $\text{cm}^{-1}$  obtenue par spectrométrie FTIR en fonction de la concentration molaire en CO<sub>2</sub>. Nous obtenons une droite d'étalonnage passant par l'origine et de coefficient de détermination ( $R^2$ ) égal à 0,999 :

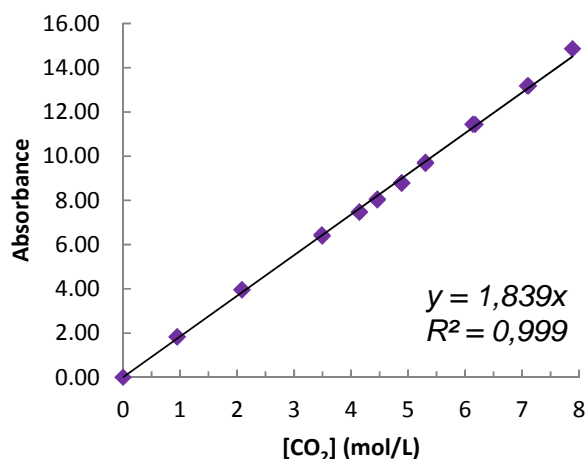


Figure 4. Evolution de l'absorbance mesurée à  $5\,100\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en  $\text{CO}_2$ .

#### Dans la phase liquide :

Les mesures par spectrométrie IR-ATR ont été réalisées à l'aide de la cellule à réflexion. Comme nous l'avons présenté précédemment, le trajet optique  $L$  de la loi de Beer-Lambert devient le produit  $N \times d_e$ . Dans ce but, un étalonnage a été effectué à partir des spectres d'absorption infrarouge du  $\text{CO}_2$  à  $65\text{ °C}$  et pour une gamme de pression entre 5,0 et 20,0 MPa. Grâce aux données fournies par le Chemistry WebBook du NIST, la concentration du  $\text{CO}_2$  pur à  $65\text{ °C}$  et à chacune de pressions de mesure est connue. Ainsi, l'évolution de l'absorbance de la bande caractéristique du  $\text{CO}_2$  centrée à  $2\,339\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ , vibration d'élongation antisymétrique) en fonction de la concentration en  $\text{CO}_2$  permet de déterminer  $\varepsilon$ . Sur la Figure 5 est représentée l'absorbance du  $\text{CO}_2$  pur à  $2\,339\text{ cm}^{-1}$  obtenue par spectrométrie IR-ATR en fonction de la concentration molaire en  $\text{CO}_2$ . Nous obtenons une droite d'étalonnage passant par l'origine et de coefficient de détermination ( $R^2$ ) égal à 0,995 :

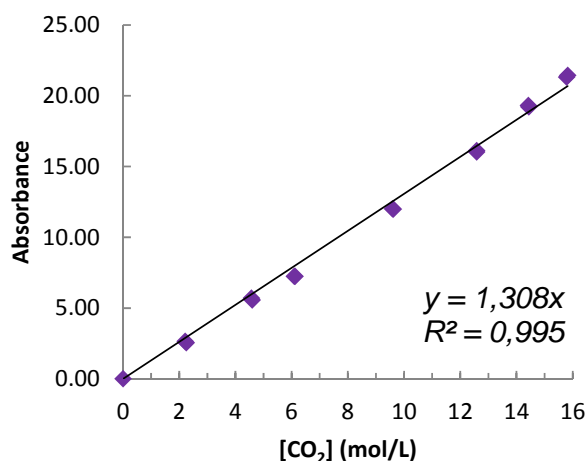


Figure 5. Evolution de l'absorbance mesurée à  $2\,339\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en  $\text{CO}_2$ .

### 1.5.2. Cas de l'acide acrylique

#### Dans la phase supercritique :

A nouveau, les mesures permettant de déterminer dans la phase supercritique la concentration en AA ont été réalisées à l'aide de la cellule à transmission. L'étalonnage a été effectué à partir des deux bandes d'absorption situées à  $2\,665$  et  $6\,185\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du monomère. En effet, à concentration identique l'absorption à  $2\,665\text{ cm}^{-1}$  est 20 fois plus importante. C'est le signe qu' $\varepsilon$  est plus important à ce nombre d'onde, permettant aux faibles concentrations en monomère d'obtenir une meilleure précision de la mesure qu'à  $6\,185\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, l'augmentation de la pression engendre la saturation du signal enregistré à ce nombre d'onde. Aussi, le signal à  $6\,185\text{ cm}^{-1}$  a été utilisé lorsque celui à  $2\,665\text{ cm}^{-1}$  a été saturé. En raison de la superposition de bandes d'absorption dans la gamme spectrale considérée, l'intensité du signal a été prise en compte plutôt que l'aire de la bande d'absorption. L'étalonnage a été effectué à partir des spectres infrarouges obtenus pour différentes quantités d'AA (de 5 à 500  $\mu\text{L}$ ) solubles dans le  $\text{CO}_2$  à  $65^\circ\text{C}$  et à 15 MPa. La concentration de l'AA dans le  $\text{CO}_2$  est donc le rapport de la quantité d'AA (en mol) ajoutée sur le volume de la cellule à transmission de 5,1 mL. Sur la Figure 6 est représentée les absorbances de l'AA à  $2\,665$  et  $6\,185\text{ cm}^{-1}$  obtenues par spectrométrie FTIR en fonction de la concentration molaire en monomère. Nous obtenons une droite d'étalonnage pour chaque nombre d'onde, passant par l'origine et de coefficients de détermination ( $R^2$ ) égaux à 0,993 et 0,981 à  $2\,665$  et  $6\,185\text{ cm}^{-1}$  respectivement :

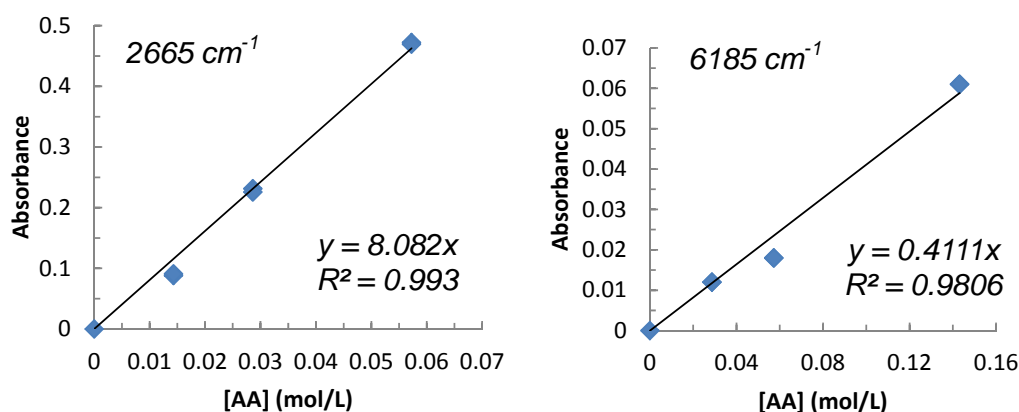


Figure 6. Evolution de l'absorbance mesurée à  $2\,665$  et  $6\,185\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en AA.

#### Dans la phase liquide :

De la même manière, des mesures par spectrométrie IR-ATR ont été réalisées à l'aide de la cellule à réflexion. La valeur du produit  $\varepsilon.N.d_e$  de l'AA à  $984\text{ cm}^{-1}$  a été déterminée à l'aide d'un étalonnage, effectué à partir des spectres d'absorption infrarouge de solutions aqueuses d'AA obtenus à température ambiante. Sur la Figure 7 est représentée l'absorbance du monomère à  $984\text{ cm}^{-1}$  obtenue par spectrométrie IR-ATR en fonction de la concentration molaire en AA de la solution aqueuse. Nous obtenons une droite d'étalonnage passant par l'origine et de coefficient de détermination ( $R^2$ ) égal à 0,991 :

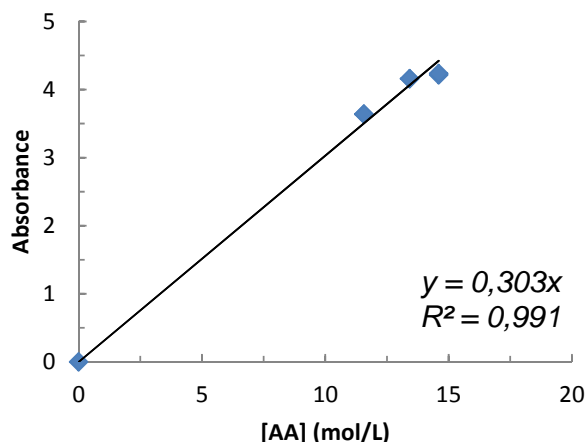


Figure 7. Evolution de l'absorbance mesurée à  $984\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en AA.

### 1.5.3. Cas de l'eau

#### Dans la phase supercritique :

La concentration de l'eau dans la phase supercritique est calculée en utilisant l'évolution de l'aire de la bande d'absorption centrée à  $5\,300\text{ cm}^{-1}$ , attribué à la vibration de combinaison  $\nu_2 + \nu_3$  de l'eau, et le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  publié par Oparin et al. [2].

#### Dans la phase liquide :

De la même manière que précédemment, des mesures par spectrométrie IR-ATR ont été réalisées à l'aide de la cellule à réflexion. La valeur du produit  $\varepsilon.N.d_e$  de l'eau à  $1\,644\text{ cm}^{-1}$  a été déterminée à l'aide d'un étalonnage, effectué à partir des spectres d'absorption infrarouge obtenus à température ambiante à partir de solutions d'eau dans l'éthanol. Sur la Figure 8 est représentée l'absorbance de l'eau à  $1\,644\text{ cm}^{-1}$  obtenue par spectrométrie IR-ATR en fonction de sa concentration molaire. Nous obtenons une droite d'étalonnage passant par l'origine et de coefficient de détermination ( $R^2$ ) égal à 0,977 :

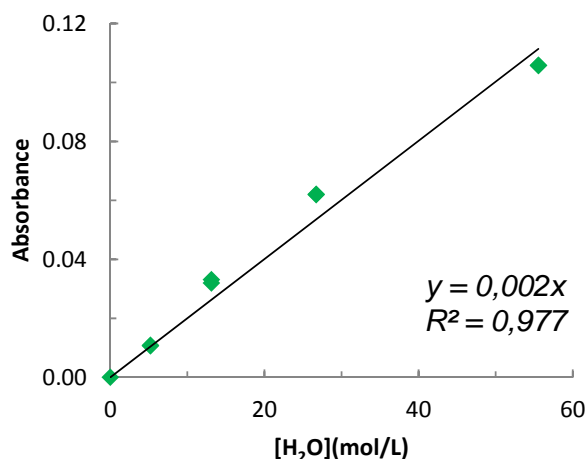


Figure 8. Evolution de l'absorbance mesurée à  $1644\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 1.5.4. Cas de l'éthanol

##### Dans la phase supercritique :

Comme précédemment, les mesures permettant de déterminer dans la phase supercritique la concentration en éthanol ont été réalisées à l'aide de la cellule à transmission. L'étalonnage a été effectué à partir de la bande d'absorption située à  $4\,342\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'éthanol. A nouveau, en raison de la superposition de bandes d'absorption dans la gamme spectrale considérée, l'intensité du signal a été prise en compte plutôt que l'aire de la bande d'absorption. L'étalonnage a été effectué à partir des spectres infrarouges obtenus pour différentes quantités d'éthanol (100, 150 et 200  $\mu\text{L}$ ) solubilisé dans le  $\text{CO}_2$  à  $75\text{ }^\circ\text{C}$  et à 15 MPa. Sur la Figure 9 est représentée l'absorbance de l'éthanol à  $4\,342\text{ cm}^{-1}$  obtenues par spectrométrie FTIR en fonction de la concentration molaire en co-solvant. Nous obtenons une droite d'étalonnage, passant par l'origine et de coefficient de détermination ( $R^2$ ) égal à 0,994 :

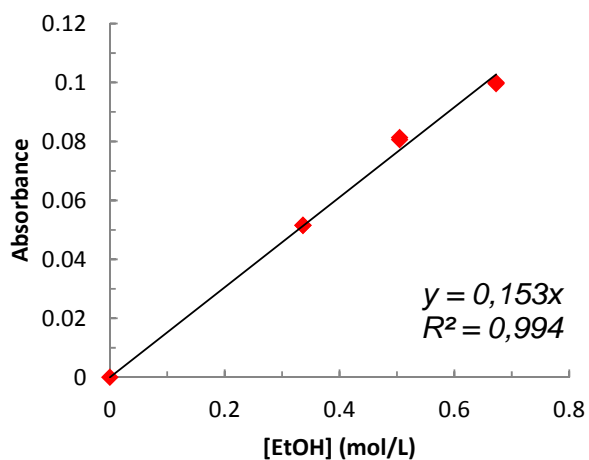


Figure 9. Evolution de l'absorbance du pic à  $4342\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en éthanol.



Dans la phase liquide :

Enfin, comme précédemment, des mesures par spectrométrie IR-ATR ont été réalisées à l'aide de la cellule à réflexion afin de déterminer la valeur du produit  $\varepsilon.N.d_e$  de l'éthanol à  $2\,980\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un étalonnage, effectué à partir des spectres d'absorption infrarouge obtenus à température ambiante à partir de solutions d'éthanol dans d'eau. A nouveau, en raison de la superposition de bandes d'absorption dans la gamme spectrale considérée, l'intensité du signal a été prise en compte plutôt que l'aire de la bande d'absorption. Sur la Figure 10 est représentée l'absorbance de l'éthanol à  $2\,980\text{ cm}^{-1}$  obtenue par spectrométrie IR-ATR en fonction de sa concentration molaire. Nous obtenons une droite d'étalonnage passant par l'origine et de coefficient de détermination ( $R^2$ ) égal à 0,999 :

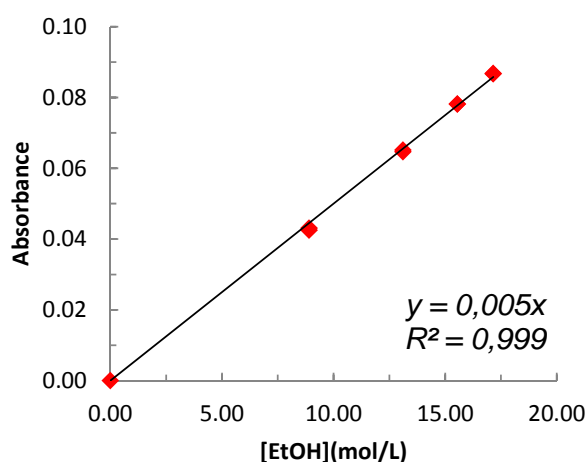


Figure 10. Evolution de l'absorbance mesurée à  $2980\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en éthanol.

Les coefficients d'extinction molaire des bandes caractéristiques de chaque composé utilisé pour la détermination de leur concentration respective à l'équilibre, aussi bien dans la phase supercritique que celle plus dense de liquide, sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 1. Coefficients d'extinction molaire des bandes caractéristiques des composés.

Phase supercritique	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\varepsilon L$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Aire ou Hauteur de bande
AA	2 665	8,082	H
	6 185	0,411	H
CO <sub>2</sub>	5 090	1,839	A
H <sub>2</sub> O	5 300	74,570	A
EtOH	4 342	0,153	H

Phase liquide	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon N.d_e$ (L·mol <sup>-1</sup> )	Aire ou Hauteur de bande
AA	984	0,303	A
CO <sub>2</sub>	2 339	1,308	A
H <sub>2</sub> O	1 644	0,002	H
EtOH	2 980	0,005	H

## 2. Etude de la décomposition thermique de l'amorceur par spectroscopie UV-Vis

L'étude de la décomposition thermique de l'AIBN pour différents mélanges a été réalisée en utilisant la cellule HP/HT à transmission présentée dans la partie précédente de cette annexe. Toutefois, la cellule a été équipée de hublots en quartz avec un chemin optique de 2,5 cm. Un spectromètre UV-Vis de marque Avantes (Type AvaSpec-2048 Fiber Optic Spectrometer) équipé d'une source de type AvaLight-D(H)-S Deuterium-Halogen a été utilisé pour mesurer, dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 760 nm, la décroissance en fonction du temps de l'absorption dans le domaine spectral caractéristique de l'amorceur.

### 2.1. Les réactifs

L'AIBN (98 %) est fourni par Sigma-Aldrich. L'éthanol absolu est obtenu auprès de Merck Chemicals. Le dioxyde de carbone N45 (99,995 %) est fourni par Air Liquide. L'eau purifiée de type 1 (eau ultra pure de résistivité 18,2 MΩ·cm à 25 °C) est obtenue après filtration Synergy de Merck Millipore couplée au circuit d'eau déminéralisée du laboratoire. Tous les composés sont utilisés directement sans purification supplémentaire.

### 2.2. Procédure expérimentale

La décomposition thermique de l'amorceur a été étudiée pour trois milieux réactionnels différents : CO<sub>2</sub> pur, mélange binaire EtOH/CO<sub>2</sub> à 10, 20 et 30 % massique d'éthanol dans le CO<sub>2</sub>, et mélange ternaire EtOH/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à 10, 20 et 30 % massique d'éthanol dans le CO<sub>2</sub> et en ajoutant 1 mL d'eau. Dans chaque cas, une quantité constante de 4,19 mg d'AIBN a été ajoutée dans la cellule de 5,1 mL avant tout ajout de solvants ; la concentration en AIBN est donc de 0,005 mol.L<sup>-1</sup> au tout début de l'expérience.

Concernant les mesures dans le milieu du CO<sub>2</sub> pur : après l'ajout d'AIBN dans la cellule, la cellule a été chauffée à la température souhaitée (65 ou 75 °C), puis le CO<sub>2</sub> a été ajouté dans la cellule jusqu'à 15 MPa. Tout ce processus est effectué en moins de 2 minutes, ce qui semble négligeable en comparaison avec le temps de l'expérience (de l'ordre de 4 heures).

Concernant les mesures dans le milieu binaire EtOH/CO<sub>2</sub> : des volumes de 0,42, 0,94 et 1,60 mL d'éthanol correspondant respectivement à 10, 20 et 30 % massique dans le CO<sub>2</sub> ont

été ajoutés dans la partie inférieure de la cellule. Ensuite, la cellule a été chauffée à 65 °C et la quantité de CO<sub>2</sub> nécessaire a été ajoutée de façon à obtenir une pression de 15 MPa.

Pour les mesures dans le milieu ternaire EtOH/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, des volumes de 0,33, 0,75 et 1,29 mL d'éthanol absolu correspondant respectivement à 10, 20 et 30 % massique dans le CO<sub>2</sub> puis 1 mL d'eau pure ont été ajoutés respectivement dans la partie inférieure de la cellule. Ensuite, la cellule a été chauffée à 65 °C et la quantité de CO<sub>2</sub> nécessaire a été ajoutée de façon à obtenir une pression de 15 MPa.

Dans tous les cas, les spectres d'absorbance ont été enregistrés toutes les deux minutes pendant plusieurs heures jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune évolution des spectres. Ensuite, l'évolution du pic d'absorption caractéristique de l'AIBN à 347 nm en fonction du temps a été traitée afin de déterminer la cinétique de la décomposition thermique de l'amorceur dans ces milieux réactionnels à ces températures.

## Références bibliographiques

- [1] NIST, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [2] R. Oparin, T. Tassaing, Y. Danten, M. Besnard, Structural evolution of aqueous NaCl solutions dissolved in supercritical carbon dioxide under isobaric heating by mid and near infrared spectroscopy, J. Chem. Phys. 122 (2005) 094505.

## Détails expérimentaux d'une polymérisation en milieu scCO<sub>2</sub>

Les réactions de polymérisation radicalaire en milieu supercritique ont été réalisées en utilisant le dispositif de synthèse microfluidique à haute pression conçu au laboratoire. Les détails du montage sont présentés dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Cette annexe a pour but de détailler le protocole expérimental complet d'une synthèse.

### 1 Réactifs et solvants

L'AA (99 %) contenant 200 ppm d'éther monométhyle d'hydroquinone (MEHQ) servant d'inhibiteur de radicaux pour le stockage, ainsi que l'amorceur AIBN (98 %) ont été fournis par Sigma-Aldrich. L'éthanol absolu a été obtenu auprès de Merck Chemicals. Le dioxyde de carbone 4,5 (pureté : 99,995 %) fourni par Messer a été conditionné dans une bouteille pressurisée à 5 MPa. L'azote basse pression du réseau au laboratoire provient d'une bouteille d'azote 4,5 (pureté : 99,995 %) à 20 MPa fourni par Messer. L'eau purifiée de type 1 (eau ultra pure de résistivité 18,2 MΩ·cm à 25 °C) a été obtenue par filtration Synergy de Merck Millipore couplée au circuit d'eau déminéralisée du laboratoire. Tous les composés ont été utilisés directement sans purification supplémentaire.

### 2 Protocole expérimental

Avant de réaliser la synthèse du PAA, il est nécessaire de préparer et de conditionner tous les réactifs. La préparation de la réaction peut être divisée en deux parties : 1) la préparation des réactifs et 2) la préparation du dispositif microfluidique de synthèse en continu sous pression.

#### 2.1 Préparation des réactifs

Tout d'abord, sous hotte et avec l'ensemble des Equipements de Sécurité Individuel (EPI), 50 mL d'une solution d'AA diluée dans de l'eau ultra pure a été préparée à la concentration souhaitée. Par ailleurs, la quantité massique nécessaire d'AIBN a été dissoute dans 50 mL d'éthanol absolu pour obtenir une solution alcoolique d'AIBN à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Les solutions ont été homogénéisées sous agitation pendant 30 min. Chacune d'elles a ensuite été versée dans son réservoir métallique dont le volume maximum est de 60 mL. Les solutions ont été dégazées successivement à l'aide d'un tube plongeur sous flux d'azote basse pression pendant 50 min afin d'éliminer l'oxygène dans les solutions et les réservoirs.

#### 2.2 Préparation du dispositif microfluidique de synthèse

Trois éléments du système doivent être pré-conditionnés avant le début de la synthèse :

- 1) *Le CO<sub>2</sub>* : les vannes VC1 et celle de la bouteille de CO<sub>2</sub> de Messer ont été ouverte afin de charger le CO<sub>2</sub> dans la pompe-à-seringue thermostatée à 10 °C pendant 30 min. Il faut remplir le cylindre à basse température de façon à condenser le CO<sub>2</sub> et ainsi

obtenir la quantité suffisante pour mener l'expérience à son terme. Dans ce but, le  $\text{CO}_2$  a été compressé à plusieurs reprises dans la pompe-à-seringue jusqu'à obtenir la pression désirée, *i.e.* supérieure à la pression de la réaction.

- 2) *L'azote haute pression* : la vanne du réseau d'azote basse pression, la vanne VN1, ainsi que la vanne VNH menant au réservoir d'azote à plus haute pression ont été successivement ouvertes. A l'aide d'un compresseur de gaz piloté par air comprimé (à 0,7 MPa), la réserve d'azote haute pression ( $\text{N}_2$  HP) a été remplie jusqu'à 27 MPa afin que la pression soit suffisante pour pousser les solutions liquides de réactifs durant toute l'expérience.
- 3) *Le réacteur piston* : après s'être assurée que la vanne VEQ du régulateur de contre-pression (Equilibar) ait été fermée, les vannes VRP du réacteur piston, VRCP du régulateur de contre-pression (Jasco) et celle à trois voies VP1 de la pompe HPLC 1 en direction du réacteur piston ont été ouvertes. La partie inférieure du réacteur piston a été remplie avec de l'eau déminéralisée à l'aide de la pompe HPLC 1 à un débit constant de  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le volume maximum du réacteur est de 250 mL. Ainsi, lors de la synthèse au fur et à mesure que la partie supérieure du réacteur piston se remplira avec le milieu réactionnel, c'est uniquement de l'eau déminéralisée qui sera envoyée au régulateur de contre-pression Equilibar, évitant le risque de perturber l'écoulement des fluides sous pression ou de boucher le régulateur par du polymère.

### 3 Début de la synthèse en continu sous pression

- 1) *Pressurisation des réactifs* : après avoir fermé la vanne VN2, les vannes VR1 et VR2 des deux réservoirs ont été ouvertes. Puis, à l'aide de la réserve d'azote haute pression, la pression  $P_1$  des deux réservoirs a été augmentée jusqu'à 2 MPa supérieure à la pression de consigne voulue dans le réacteur tubulaire ( $p_r$ ) en utilisant le détendeur de réserve d'azote haute pression.
- 2) *Écoulement des réactifs dans le dispositif* : les débits de consigne des réactifs ont été ajustés à l'aide des deux débitmètres massiques contrôlés par une interface LabVIEW. Celui étalonné avec l'eau peut atteindre un débit massique maximum de  $300 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ . Tandis que celui étalonné avec l'éthanol peut atteindre un débit massique maximum de  $524 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ . Sur la Figure 1 est présentée une capture d'écran de l'interface LabVIEW où figurent le contrôle et la mesure du débitmètre. Pour commencer l'écoulement des fluides liquides dans le dispositif microfluidique de synthèse, les vannes VD1 et VD2 situées après les débitmètres, ainsi que la vanne VM située après la vanne multiposition ont été ouvertes. Les débitmètres massiques sont configurés en mode « valve 100 % open ». La circulation des deux solutions de réactifs dans le dispositif a été effectuée afin de purger le système et d'éliminer l'air présent. Une fois le microréacteur rempli de liquide, les vannes VM, VD1 et VD2 ont été fermées.

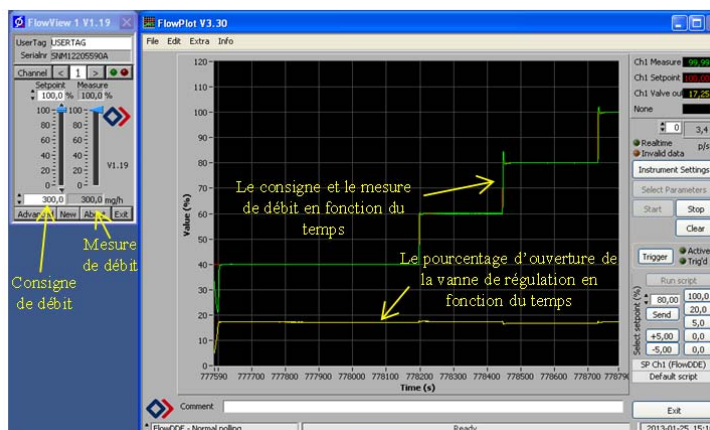


Figure 1. Interface de Bronkhorst permettant la régulation des débits des réactifs liquides (sous LabVIEW).

- 3) *Mise en marche du système de contre-pression* : la vanne VRCP du régulateur de contre-pression Jasco a été fermée. Puis, les vannes VP2 de la pompe HPLC 2, VRP du réacteur piston et VEQ du régulateur de contre-pression Equilibar ont été ouvertes. Le débit de la pompe HPLC 2 a été fixé à  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , de façon à augmenter progressivement la pression  $P_2$  à l'aide d'un détendeur situé après la bouteille d'azote haute pression jusqu'à la pression de consigne  $p_r$  pour effectuer la réaction.
- 4) *Écoulement sous pression* : les débitmètres massiques ont été mis en mode « régulation », et la pompe-à-seringue du  $\text{CO}_2$  en mode « débit constant ». Les débits des réactifs et du  $\text{CO}_2$  ont été fixés selon le temps de séjour du milieu réactionnel dans la partie « réacteur » qui est voulu pour l'expérience. Les vannes VC2, VD1, VD2 et VM ont ensuite été ouvertes. Puis, la vanne VP2 a été fermée. Le temps pour la stabilisation de l'écoulement des fluides a été fixé à une durée 3 fois plus importante que le temps de séjour. Le chauffe-colonne a été réglé jusqu'à la température de consigne pour effectuer la réaction.
- 5) *Boucle d'échantillonnage* : la vanne trois voies VP1 a été ouverte en direction de la vanne multiposition. Le débit de la pompe HPLC a été réglé à  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . La pression de consigne du régulateur de contre-pression (Jasco) a été augmenté progressivement afin d'obtenir une pression dans la boucle d'échantillonnage égale à celle présente dans la partie « réacteur » afin de prélever un échantillon de l'écoulement sans provoquer de perturbation.
- 6) *Réaction et prélèvement* : Lorsque l'écoulement a été stabilisé, et que les réactifs ont été chauffés à la température de consigne dans la partie « réacteur » pendant l'ensemble du temps de séjour fixé pour la réaction, il contient donc en parti le produit à récupérer pour analyse. Aussi, la vanne multiposition a été mise en mode « prélèvement » afin d'isoler une partie de l'écoulement (environ 3 mL). Lorsque l'échantillon a été récupéré, la vanne multiposition a été mise en mode « récupération ». A l'aide du fluide vecteur (eau) provenant de la pompe HPLC 1, le prélèvement a été récupéré dans un pilulier à la sortie du régulateur de contre-pression (Jasco).

- 7) *Changement des conditions opératoires (optionnel)* : puisque la synthèse est effectuée en continu dans un réacteur tubulaire, il est possible de changer tout ou partie des débits de consignes. Ce qui offre donc la possibilité d'obtenir un nouveau prélèvement pour un temps de séjour différent (après stabilisation des écoulements, *i.e.* 3 fois le nouveau temps de séjour appliqué depuis les contrôleurs de débits massiques).
- 8) *Dépressurisation et nettoyage du système* : à la fin de la série de synthèse, les vannes VC2, VD1, VD2, VP2 et VRCP ont été successivement fermées. La pression  $P_2$  a été diminuée progressivement afin de dépressuriser le système. Les vannes trois voies VR1 et VR2 ont été ouvertes en direction « event » afin de dépressuriser les réservoirs. Puis, les réservoirs ont été chargés d'eau et les débitmètres massiques ont été mis en mode « valve 100 % open » afin de nettoyer le système à l'aide d'un écoulement d'eau déminéralisé.

## 4 Purification et caractérisation des échantillons

Les prélèvements du milieu réactionnel ont été placés dans un réfrigérateur à 5 °C. Ces derniers contenant de l'eau, du PAA, de l'AA et de l'éthanol, ont été purifiés afin d'éliminer d'AA et d'éthanol préalablement aux analyses par SEC.

### 4.1 Purification par centrifugation-dialyse

Des filtres à centrifuger (centricon Amicon<sup>®</sup> Millipore), possédant une membrane en cellulose avec un seuil de coupure à 3 000 g.mol<sup>-1</sup>, ont été utilisés pour effectuer les purifications de nos échantillons. La purification est divisée en quatre étapes schématisées sur la Figure 2:

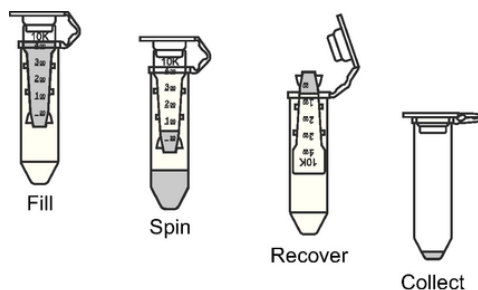


Figure 2. Les quatre étapes de la purification par centrifugation-dialyse.

- 1) Les centricons ont été remplis jusqu'au volume maximum (500 µL) ;
- 2) A l'aide d'une centrifugeuse mini spin plus d'Eppendorf, ils ont été centrifugés à une vitesse de 1 000 tour.min<sup>-1</sup> pendant 30 min ;
- 3) De l'eau ultra pure a été ajoutée dans les centricon de façon à obtenir à nouveau 500 µL ;
- 4) Le cycle centrifugation & remise en solution a été répété 4 autres fois ;
- 5) La solution filtrée a ensuite été analysée en chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) afin de s'assurer qu'aucune trace d'AA et d'éthanol n'est encore

présente dans la solution. La chromatographie utilisée est équipée d'un détecteur UV et d'une colonne Hi-Plex (Agilent). L'éluant utilisée est une solution aqueuse d'acide trifluoroacétique à 0,1 % volumique.

- 6) Ensuite, les centricons ont été retournés et centrifugés à  $1\,000\text{ tour.min}^{-1}$  pendant 10 min afin de récupérer les solutions aqueuses de PAA concentrées ;
- 7) Enfin, les solutions aqueuses de PAA ont été lyophilisées afin d'obtenir les échantillons de PAA secs et purs, pour être ensuite analysés par SEC.

## 4.2 Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique

La SEC est une méthode de chromatographie en phase liquide couramment utilisée permettant de déterminer les masses molaires des polymères ainsi que leur distribution. Contrairement aux méthodes basées sur la différence d'affinité de la chaîne polymère entre la phase mobile (l'éluant) et la phase stationnaire, le mécanisme de séparation par SEC est basé sur le tri par la taille des chaînes polymères, *i.e.* leur volume hydrodynamique. C'est donc par définition un mécanisme purement entropique, et non enthalpique. Toutefois, expérimentalement la vérification de ce mécanisme n'est pas toujours effectuée et peut conduire à des interprétations erronées.

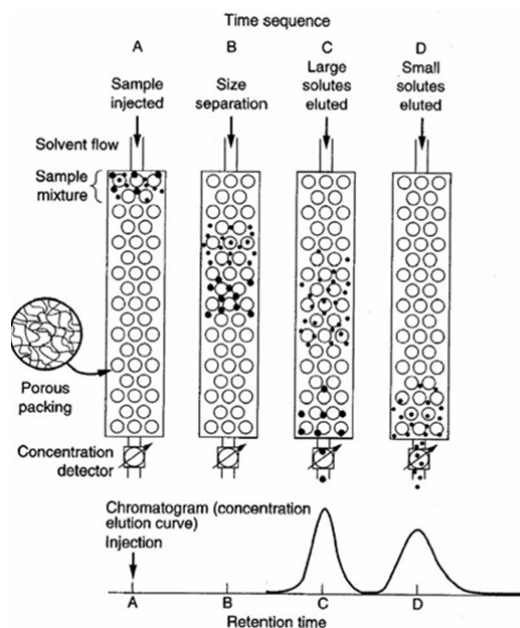


Figure 3. Schéma du principe de séparation dans une colonne de chromatographie d'exclusion stérique.

Brièvement, l'échantillon est représenté par une distribution de taille de chaînes polymères en solution diluée dans un bon solvant. Généralement, cet échantillon est sous forme de pelote statistique gonflée par le solvant, *i.e.* une chaîne à volume exclu. La phase stationnaire, contenue dans des colonnes, est un gel poreux bien calibré à la fois en taille et en forme des billes constituant le gel, mais également en taille des pores de ce gel. Les concepteurs de colonnes pour SEC proposent différentes tailles de billes pour différentes tailles de pores. La règle de base est : plus le volume hydrodynamique du polymère est élevé, et plus la taille des billes ainsi que la taille des pores du gel doivent être importantes. Ainsi, des effets



indésirables comme l'étirement ou le cisaillement des chaînes sont évités, et l'accès aux pores des chaînes polymères de plus grandes tailles reste possible. Enfin, la phase mobile est souvent le même solvant utilisé pour mettre en solution l'échantillon de polymère. L'injection d'une fraction de cette distribution dans les colonnes remplies de gel poreux calibré avec des tailles de pores bien définies (la phase stationnaire) permet la séparation des chaînes selon leur volume hydrodynamique. Le mécanisme de la SEC implique que pendant l'élution, plus les chaînes polymères ont la possibilité d'entrer dans les pores du gel, plus leur volume d'élution (ou temps d'élution) sera important. En d'autres termes, les chaînes de tailles les plus élevées sortent des colonnes les premières. Ensuite, les chaînes polymères sortent des colonnes par ordre de taille décroissante (cf. Figure 3).

La SEC, comme toutes chromatographies, est couplée à un train de détecteurs. Selon leurs caractéristiques propres, ils permettent de détecter le passage en sortie de colonnes des fractions éluées et de déterminer leur concentration. Ces détecteurs de concentrations peuvent être sélectifs comme un spectromètre UV-Vis ou universels comme un réfractomètre différentiel, ou un détecteur évaporatif à diffusion de lumière par exemple. D'autres détecteurs permettent la caractérisation d'une ou de plusieurs grandeurs physiques de l'échantillon : la masse molaire moyenne en masse, le rayon de giration et le second coefficient du viriel pour la diffusion de lumière multiangle en mode statique (ou élastique), la viscosité intrinsèque et le volume hydrodynamique pour la viscométrie, etc. Ainsi, il existe plusieurs méthodes pour déterminer les masses molaires.

Après avoir détaillé les différents modules utilisés au laboratoire ainsi que les conditions expérimentales, nous développons les méthodes pour obtenir d'une part les taux de conversion, et d'autre part les deux méthodes de détermination des masses molaires utilisées dans ces travaux de thèse.

#### **4.2.1 Instrumentation et méthode**

L'appareillage est constitué de plusieurs modules Agilent 1100 pilotés par le logiciel OpenLAB : un dégazeur en ligne, une pompe isocratique, un passeur automatique d'échantillons et un réfractomètre différentiel (RID pour Refractive Index Detector). En sortie de colonnes, le train de détecteurs comprend un appareil de diffusion de lumière laser multi-angles Dawn® HELEOS® II de Wyatt technology équipé d'une diode laser ( $\lambda = 663,4$  nm) et piloté par ASTRA® 6.1, puis le RID d'Agilent.

La SEC est équipée d'une pré-colonne shodex OHpak SB-G puis de deux colonnes shodex OHpak (8x300 mm) : SB-806M HQ et SB-802.5 HQ. Les diamètres de leur billes de gel poreux de Poly(hydroxyméthacrylate) sont 13 et 6  $\mu\text{m}$  respectivement, de taille maximale des pores de 15 000 et 200 Å respectivement. Ainsi, la colonne 806M HQ permet une séparation sur une large gamme de volumes hydrodynamiques, tandis que la colonne 802.5 HQ sépare avec une bonne résolution une gamme plus restreinte, centrée sur les volumes hydrodynamiques d'oligomères ou de petites chaînes de polymères. Ces colonnes sont isolées dans un caisson isotherme évitant les fluctuations de température au cours de l'analyse.

L'éluant est constituée d'une solution aqueuse contenant 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>, 100 ppm de NaN<sub>3</sub> et d'un tampon phosphate de concentration totale 0,04 mol.L<sup>-1</sup> afin de maintenir le pH à 8,0 [1]. Cet éluant est préalablement filtré sur membrane en polyéthersulfone de diamètre de pores 0,1 µm. Au vu du pH de l'éluant, les grandeurs caractéristiques des chaînes polymères sont déterminées pour des échantillons de PAA en solution sous leur forme base conjuguée, *i.e.* poly(acrylate de sodium) ou PANa. Le nitrate de sodium est ajouté afin d'éviter le changement de comportement du polyélectrolyte de l'échantillon. La force ionique  $FI$  de l'éluant est définie selon la relation suivante :

$$FI = \frac{1}{2} \sum_i (c_i \cdot z_i) \quad \text{Equ. 1}$$

où  $c_i$  représente la concentration de l'ion  $i$  et  $z_i$  sa valence. La force ionique de l'éluant est de 0,22. Enfin, l'azoture de sodium permet d'éviter le développement de bactéries ou d'algues dans le réservoir de solvant de la chromatographie. Ce protocole suit les recommandations publiées et vérifiées par I. Lacik *et al.* [1].

Avant chaque injection, la concentration des échantillons est fixée à environ 1 mg.mL<sup>-1</sup>, *i.e.* 0,1 % masse/volume, et les échantillons sont laissés sous agitation pendant 10 h avant d'être filtré avec des unités de filtration en cellulose régénéré de diamètre de pores égal à 0,45 µm. Le volume d'injection est fixé à 50 µL et le débit de la phase mobile à travers la phase stationnaire à 0,6 mL.min<sup>-1</sup>.

La normalisation des 18 angles du Dawn® HELEOS® II est réalisée à l'aide d'un échantillon de poly(oxyéthylène) étalon, dilué dans de l'éluant et de caractéristique :  $M_p = 50\,450 \text{ g.mol}^{-1}$  (masse au sommet du pic chromatographique) et d'incrément d'indice de réfraction  $(dn/dc) = 0,135 \pm 0,001 \text{ mL.g}^{-1}$ . La constante  $K$  du RID permettant de convertir le voltage du signal en unité d'indice de réfraction est déterminée en utilisant des solutions aqueuses de concentrations connues et précises, *i.e.* de 0,1 à 1 mg.mL<sup>-1</sup>, en chlorure de sodium sec dont le  $(dn/dc)$  est égal à 0,1766 mL.g<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Obtention la quantité de PAA par réfractométrie différentielle

Le signal  $V_i$  mesuré à un temps ou un volume d'élution  $i$  par le RID est proportionnel à la concentration massique de la fraction  $i$  de polymère en solution diluée s'écoulant dans la cellule de mesure selon la relation suivante :

$$V_i = \frac{K}{Att} \left( \frac{dn}{dc} \right) c_{p,i} \quad \text{Equ. 2}$$

où  $K$  est la constante de l'appareil,  $Att$  l'atténuation du signal RID,  $(dn/dc)$  l'incrément d'indice de réfraction du polymère et  $c_{p,i}$  la concentration massique en polymère de la fraction  $i$  analysée. Le tracé en fonction du temps, ou du volume d'élution, du signal de ce détecteur (en volt) est un chromatogramme représentatif de la distribution en concentration des chaînes polymères de l'échantillon. Ainsi, après soustraction de la ligne de base, l'intégration du signal  $V_i$  aux bornes du pic chromatographique permet 1) de calculer la

concentration de l'échantillon injecté ; soit la masse injectée de polymère, divisée par le volume de la boucle d'injection, et 2) de déterminer les masses molaires moyennes en équivalent polymère étalon.

Ce tracé chromatographique a donc été utilisé pour le calcul de la concentration des échantillons prélevés en sortie du dispositif de synthèse microfluidique. Le  $(dn/dc)$  du PANa en solution dans l'éluant et à la température ambiante est égal à  $0,157 \text{ mL.g}^{-1}$ . Il a été déterminé en utilisant des PAA standards sous leur forme base conjuguée selon la méthode présentée dans la thèse de S. Paillet (Chapitre 3.3) [2].

#### 4.2.3 Obtention des grandeurs physiques par analyse de la diffusion de lumière

La seconde méthode de détermination des masses molaires moyennes consiste à combiner pour chaque  $i$  les données des détecteurs de concentration et de diffusion de lumière multi-angle, en tenant compte de l'écart en temps (ou en volume) entre les cellules de mesure des deux appareils.

Brièvement, l'appareil de diffusion de lumière multi-angle mesure au cours du temps et pour chaque angle une intensité de lumière diffusée. A un angle de diffusion  $\theta$  donné, est défini le module du vecteur de diffusion  $q$  tel que  $q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2)$ . le détecteur enregistre donc au cours du temps  $i$  un voltage,  $V(q)_i$ , qui est ensuite traité par le logiciel ASTRA® de façon à donner le rapport de Rayleigh,  $I(q, c_p)_i$ . Ainsi, les données peuvent être traitées à chaque instant  $i$  selon l'approximation de Zimm dans le cas d'une population polymoléculaire en solution diluée :

$$\frac{K' \cdot c_{p,i}}{I(q, c_{p,i})} = \frac{1}{M_{w,i} \cdot P(q)_i} + 2A_2 \cdot c_{p,i} \quad \text{Equ. 3}$$

où  $A_2$  est le second coefficient du viriel,  $P(q)$  le facteur de forme et  $K'$  la constante optique pour une lumière incidente verticalement polarisée telle que :

$$K' = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_a} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad \text{Equ. 4}$$

où  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $\lambda_0$  la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide et  $n$  l'indice de réfraction du solvant. Lorsque la résolution spatiale ( $q^2 \cdot \langle s^2 \rangle_z$ ) est inférieure à 1, l'équation 5 prend la forme plus connue suivante :

$$\frac{K' \cdot c_{p,i}}{I(q, c_{p,i})} = \frac{1}{M_{w,i}} \left( 1 + \frac{q^2 \cdot \langle s^2 \rangle_{z,i}}{3} \right) + 2A_2 \cdot c_{p,i} \quad \text{Equ. 5}$$

En extrapolant à angle nul  $K'c_{p,i}/I(q, c_{p,i})$  en tout point  $i$ , connaissant  $A_2$  ou en le négligeant au vu la dilution de l'échantillon, il est possible d'obtenir  $1/M_{w,i}$ . Il est également possible d'obtenir pour tout  $i$ , en fonction de la dépendance angulaire, le rayon de giration ( $\langle s^2 \rangle_{z,i}$ )<sup>1/2</sup>.

L'intégration en tout point  $i$  permet de déterminer  $\overline{M}_w$ . Le traitement des données est réalisé selon la méthode de Zimm sur un domaine angulaire compris entre  $50^\circ$  et  $126^\circ$ .

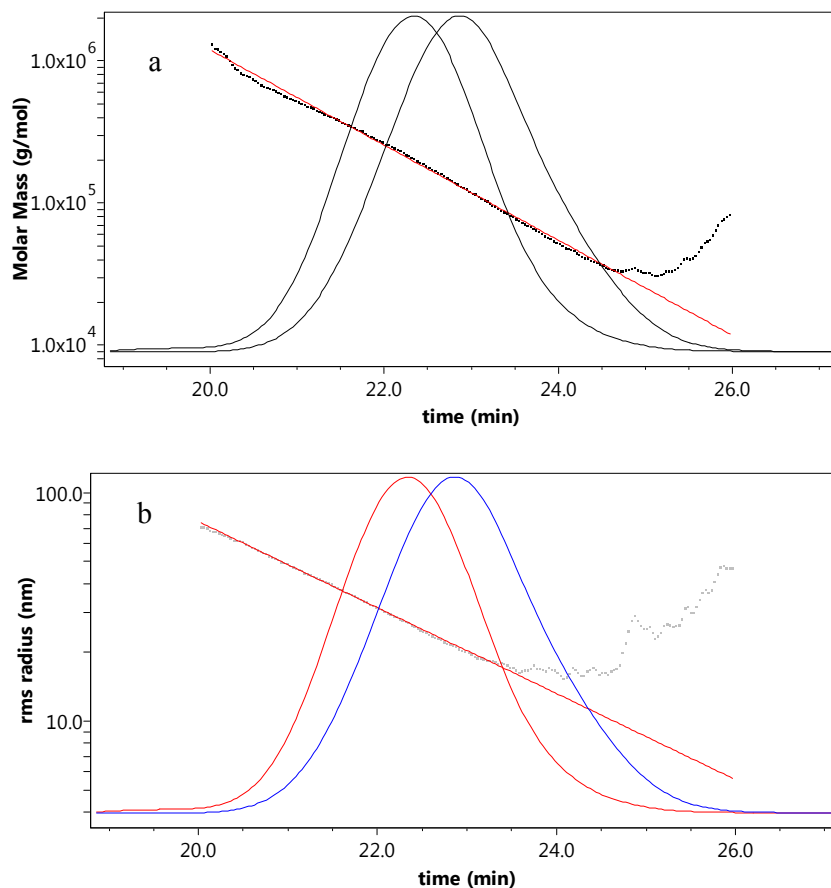


Figure 4. Chromatogrammes d'un PAA sous forme acrylate (PANa).

Le chromatogramme de la Figure 4a illustre la variation de la masse molaire en fonction du temps d'élution et le profil présenté sur la Figure 4b représente la variation du rayon de giration en fonction du temps d'élution. Le signal de diffusion est représenté en rouge tandis que le signal du réfractomètre est représenté en bleu. Masses molaires et rayon de giration décroissent continuellement en fonction du temps de rétention comme attendu. Les remontés observées aux temps supérieurs à 24 min sont dus aux limites de la détection par diffusion de lumière des chaînes les plus courtes de la distribution. C'est pourquoi un ajustement est réalisé sur la partie linéaire de façon à extrapoler les valeurs des masses molaires aux temps d'élution longs (droites rouges). C'est cet ajustement qui est considéré pour la détermination des masses molaires et des indices de polymolécularité.

## Références Bibliographiques

- [1] I. Lacík, S. Beuermann, M. Buback, Aqueous phase size-exclusion-chromatography used for PLP-SEC studies into free-radical propagation rate of acrylic acid in aqueous solution, *Macromolecules*. 3 (2001) 6224–6228.

- [2] S. Paillet, Polyélectrolytes associatifs: Synthèse, Caractérisation, Propriétés en Ecoulement et Application pétrolière, (2009).